

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR - ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR - ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences
Département de Physique

Année : 2007

MEMOIRE
Présenté Par
Mlle GUERFI Souad
en vue de l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

**Effet d'un traitement de phosphatation sur
l'oxydation à haute température d'alliages de
Titane**

Option : Physique des Matériaux

Directeur de mémoire : Dr. Rachid SIAB

Maître de Conférences Centre Universitaire El Tarf.

Devant le jury :

Président : Dr. Hannech El Bahi

Prof. Univ. Annaba

Examineurs : Dr. Gasmi Ali

Prof. Univ. Annaba

Dr. Diaf madjid

Prof. Univ. Annaba

Invité: Mr Hamdi Salah

C.C. CU El Tarf

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord Monsieur Rachid SIAB, Maître de Conférences au centre universitaire d'El TARF, qui a dirigé ce travail. Je le remercie également pour ses conseils, sa patience et la clarté de ses explications, qui ont été pour moi un soutien particulièrement efficace pendant la réalisation de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur Hannech El Bahi, Professeur à l'université d'Annaba, d'avoir accepté de présider le jury de cette mémoire.

Je remercie Monsieur le Professeur Gasmi Ali d'avoir examiné ce travail. Je lui suis reconnaissant d'avoir accepté de participer à mon jury.

Je remercie également Monsieur le Professeur Diaf madjid, responsable du PG, d'avoir examiné ce travail et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer à mon jury.

Que Monsieur Hamdi Salah, Chargé de cours au centre universitaire d'El Tarf trouve ici ma profonde gratitude pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et de participer à mon jury.

Je ne saurais terminer sans adresser une pensée particulière à tous les membres de ma famille pour le soutien qu'ils m'ont apporté. Merci enfin à mes amis.

DEDICACE

A MES PARENTS

A MES FRÈRES ET SOEURS

A TOUS MES COUSINS ET COUSINES

A TOUTE LA FAMILLE

A TOUS MES AMIS

SOUAD

Liste des figures

Figure I.1: Structure cristallographique du titane pur en fonction de la température.	06
Figure I.2 : Représentation schématique de la transformation allotropique $\beta \leftrightarrow \alpha$	07
Figure.I.3: Représentation schématique des divers types de diagramme d'équilibre à l'état solide pour les alliages de titane.	10
Figure I.4. Représentation schématique des structures micrographiques d'équilibre des alliages de titane.	11
Figure I.5. Diagramme d'équilibre TiAl	14
Figure I.6. Diagramme d'équilibre TiV.	15
Figure I.7. Diagramme d'équilibre TiO.	16
Figure II.1. Illustration des différentes formes d'interactions rayonnement/matière	19
Figure II.2 Chaîne de numérisation	20
Figure II.3. Principe de fonctionnement du diffractomètre Siemens en mode $\theta/2\theta$.	22
Figure II.4. Représentation schématique de L'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.	23
Figure II.5. Schéma de fonctionnement MEB.	27
Figure II.6. Thermobalance de type SETARAM TGD TA 92B.	28
Figure II.7. Conditions opératoires d'une expérience ATG.	28
Figure III.1.phénomènes électrochimiques se produisant lors de la phosphatation.	31
Figure III.2:principales étapes de la phosphatation cristalline.	33
Figure III.3: résultats de la phosphatation.	33
Figure III.4 morphologie de surface d'échantillon brut attaqué réactifs de Kroll	34
Figure III.5: Diffragtogramme X d'un échantillon TA6V brut	36
Figure III.6: Morphologies de la surface d'un échantillon TA6V traité par peinture à l'acide H_3PO_4 à 85% en masse, sans rinçage, traité 30min à $200^{\circ}C$ sous atmosphère d'argon.	38
Figure III.7: spectres et analyses EDS d'un échantillon de TA6V, traité par peinture à l'acide H_3PO_4 à 85% en masse, sans rinçage, traité 30 min à $200^{\circ}C$ sous atmosphère d'argon	40

Figure III.8 : Diffractogramme X d'un échantillon TA6V traité par peinture à l'acide H ₃ PO ₄ à 85% en masse, sans rinçage, traité 30min à 200 ⁰ C sous atmosphère d'argon.	41
Figure III.9 (a): Spectre et analyse EDS d'un échantillon TA6V peint avec H ₃ PO ₄ de concentration 5M.	43
Figure III(b) : Micrographie de surface d'un échantillon TA6V peint avec une solution acide H ₃ PO ₄ de concentration 5M	42
Figure III.10) : Micrographie de surface d'une échantillon TA6V peint avec une solution H ₃ PO ₄ de concentration 15M.	44
Figure III.10 (b): Spectre et analyse EDS d'un échantillon TA6V peint avec une solution H ₃ PO ₄ de concentration 15M	45
Figure III. 11: Micrographie de surface d'un échantillon TA6V peint avec une solution H ₃ PO ₄ de concentration 0.5M	46
Figure III.11 (b) : Spectre et analyse EDS d'un échantillon TA6V peint à l'acide H ₃ PO ₄ de concentration 0.5M	47
Figure IV.1 : lois linéaire et parabolique d'oxydation	54
Figure IV.2: diagramme d'Ellingham.	55
Figure IV.3 : état de la couche d'oxyde au cours de l'étape I	58
Figure IV.4 : schéma de la couche des produits de corrosion au cours de l'étape II.	58
Figure IV.5 : Evolution de la prise de masse par unité de surface ($\Delta m/s$)=f(t) de l'échantillon TA6V brut, oxydé sous air reconstitué, à 600 ⁰ C et 800 ⁰ C .	63
Figure IV.6: Courbes transformées ($\Delta m/S$) ² = f(t) d'échantillons TA6V bruts après oxydation sous air reconstitué, à 600 ⁰ C et 800 ⁰ C .	64
Figure IV.7 : Diffractogramme X d'un échantillon TA6V brut oxydé 24h à 600 ⁰ C	65
Figure IV.8 : Morphologie de la surface d'un échantillon TA6V oxydé 24 sous air reconstitué, à la température (a) 600 ⁰ C , (b) 800 ⁰ C .	66
Figure IV.9 : Evolution de la prise de masse par unité de surface ($\Delta m/s$)=f(t), de l'alliage TA6V brut, et traité par peinture à l'acide H ₃ PO ₄ suivi d'un rinçage, oxydé 24h à 800 ⁰ C	68
Figure IV.10 : Evolution de la prise de masse par unité de surface en fonction du temps d'oxydation de l'alliage TA6V 106h à 800 ⁰ C brut et peint à l'acide H ₃ PO ₄ (0,5M)	69
Figure IV.11: Morphologie de la surface d'un échantillon TA6V peint à l'acide H ₃ PO ₄ à 85% en masse, oxydé 24h à 800 ⁰ C sous air.	71

Figure IV.12: spectre et analyse EDS d'un échantillon TA6V, après traitement
phosphatation par peinture et traitement thermique à 800°C , et pourcentage
atomique des éléments détectés. 73

Figure (IV.13) Diffractogramme X d'un échantillon TA6V traité oxydé 24h à 800°C 74

Liste des tableaux

Tableau I.1. Classification des éléments d'addition d'alliage de titane.	08
Tableau I.2. Caractéristiques principales des différents types d'alliages de titane	13
Tableau IV.1 : Propriétés du rutile et de l'alumine α	56

SOMMAIRE

Sommaire

Introduction général	01
CHAPITRE I : Etude du substrat : le titane et ses alliages	04
I.1. Introduction	05
I.2. Le titane et ses alliages	05
I.2.1. Le titane pur	05
I.2.2. Les alliages de titane	08
I.2.2.1. Les alliages monophasés α	09
I.2.2.2. les alliages diphasés $\alpha\beta$	10
I.2.2.3. les alliages monophasés β	11
I.3. Diagramme de phases des systèmes binaires: TiAl, TiV et TO	14
I.3.1 Diagramme de phases Ti-Al	14
I.3.2 Diagramme de phases Ti-V	14
I.3.3 Diagramme de phases Ti-O	15
CHAPITRE II : Matériaux et techniques expérimentales	17
II.1. Matériaux étudiés	18
II.2. Préparation des échantillons	18
II.3. Techniques expérimentales	19
II.3.1. La microscopie optique	19
II.3.2. Diffraction des rayons X	20
II.3.2.1. Principe –formation du diagramme de diffraction	21
II.3.3. La microscopie électronique	22
II.3.3.1. Interactions du faisceau électronique avec la matière	23
II.3.3.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	24
II.3.3.2.1. Principe de fonctionnement du MEB	25
II.3.4. Analyse thermogravimétrie	27

CHAPITRE III : Traitements de surface contre l'oxydation à haute température	
d'alliages de titane.	
	29
III.1. Traitements de phosphatation d'alliages de titane	30
III.1.1 Principe de traitement de phosphatation	30
III.2. Résultats expérimentaux et discussion	34
III.2.1. Traitement à l'acide orthophosphorique, choix du mode de traitement	34
III.2.2. Traitement par immersion (trempage)	34
III.2.3. Traitement au pinceau	34
III.2.4. Choix de la concentration	35
III.3. Caractérisation des alliages de titane brut	35
III.4. Caractérisation des alliages de TA6V après traitement de phosphatation.	37
III.4.1 Traitement par peinture à l'acide orthophosphorique H_3PO_4 à 85 % en masse	37
III.4.2 Traitement par peinture à l'acide orthophosphorique H_3PO_4 de concentrations 0,1M, 0.5M, 1M, 5M, et 15 M.	42
III.5 Conclusion	48
CHAPITRE IV : Etude de comportement à l'oxydation haute température	
d'alliage de titane	
	49
IV.1 Comportement à l'oxydation à haute température	50
IV.1.1 Rappels sur l'oxydation à haute température des matériaux métalliques	50
IV.1.2. Illustrations du rôle de quelques paramètres sur le processus de corrosion.	51
IV.2 Cinétiques d'oxydation	53
IV.3. Oxydation des aluminures de titane.	55
IV.3.1 Produits de corrosion	55
IV.3.2 Mécanisme d'oxydation des aluminures de titane	57
IV.4 Méthodes courantes de protection des TiAl contre la corrosion	59
IV.4.1 Ajout d'élémentiers	59
IV.4.2 Revêtement externe	61
IV.4.3 Préoxydation	62
IV.5 Résultats expérimentaux relatifs à l'oxydation de l'alliage de TA6V brut	

et analyse des couches formées	62
IV.5.1 Analyse thermogravimétrique de TA6V brut oxydé	63
IV.5.2 Analyse structurale des couches formées	65
IV.5.3 Analyse superficielle de l'alliage TA6V oxydé	66
IV.6 Étude l'oxydation de l'alliage TA6V traité par peinture à l'acide orthophosphorique	67
IV.6.1 Aspect cinétique	67
IV.6.2 Analyse des couches formées	70
IV.6.2.1 Résultats et discussions de l'analyse MEB et EDS	70
IV.6.2.2 Résultats et discussions de l'analyse par diffraction des rayons X (DRX)	74
IV.7 Conclusion	75
 CHAPITRE V : conclusion et perspectives.	 77
 Bibliographie	 80

Introduction Générale

Introduction Générale

Les aluminures de titane offrent d'intéressantes propriétés en vue de leur application dans l'aéronautique, notamment pour la fabrication de tuyères, d'aubes et de rotors des turbines ou, encore sous forme de revêtements de pièces évoluant à haute température. Ils sont caractérisés par de bonnes propriétés mécaniques à haute température (module d'élasticité et résistance au fluage élevés jusqu'à 1100°C). De plus, ils ont une densité relativement faible qui varie, selon la composition des alliages, entre 3,7 et 4,7. Cette caractéristique conduit à les considérer comme de bons candidats pour remplacer, à terme, les alliages base nickel dont la densité est comprise entre 7,9 et 8,9.

Cependant, ils sont moins résistants à l'oxydation pour des températures supérieures à 800°C et souffrent d'une fragilité à température ambiante (faible ténacité, ductilité réduite). Cette limite pose un certain nombre de problèmes qui conduisent à la fois à des incertitudes sur la fiabilité du matériau, et à des surcoûts liés aux difficultés plus grandes dans les procédés de fabrication et de contrôle. D'après des études menées en environnements agressifs de ces alliages, cette mauvaise résistance à l'oxydation est due à la formation simultanée de deux oxydes à la surface: le rutile et l'alumine. La compétition entre ces deux oxydes empêche la formation d'une couche continue et homogène d'alumine en surface, laquelle protégerait efficacement le substrat contre la corrosion.

Pour remédier à cette insuffisance, de nombreuses études ont été effectuées, soit en ajoutant un ou plusieurs éléments (Mo, Cr, P, Nb, Mo, W, Terres Rares, halogènes, etc....) au substrat en vue de modifier les processus d'oxydation, soit en préoxydant le substrat dans l'optique de former une couche continue d'alumine avant sa mise en service, soit en le protégeant par des revêtements qui serviront de barrières de diffusion. Il est important de noter que de nombreux traitements de surface destinés à protéger l'alliage font intervenir le phosphore. Dans le cadre de notre travail, notre objectif est d'étudier l'effet d'un traitement à l'acide orthophosphorique sur le comportement en oxydation des aluminures de titane.

Dans le premier chapitre du manuscrit, à caractère bibliographique, nous exposerons les caractéristiques et le comportement en oxydation des alliages TA6V, puis nous présenterons les différentes voies de protection de ces alliages contre la corrosion, en particulier celle qui est sujette à notre étude. Pour finir, nous essayerons de décrire les mécanismes mis en jeu après ce

traitement pour améliorer la résistance à l'oxydation à haute température du substrat.

Le deuxième chapitre permet de préciser la nature et les méthodes d'élaboration des échantillons métalliques utilisés, ainsi que la présentation de différentes techniques de caractérisation microstructurales et chimique utilisées pour analyser les différents échantillons et revêtements.

Le troisième chapitre présente les différents traitements de surface possibles, et la technique de revêtement, finalement retenue. La caractérisation microstructurale et de la morphologie du revêtement a été déterminé par analyse de diffraction de rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB). Une analyse semi quantitative a été déterminée par analyse E.D.S.

Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude du comportement à la corrosion haute température des alliages bruts et traités de TA6V. Une étude bibliographique descriptive des mécanismes d'oxydation propre à ces alliages a été réalisée.

Le cinquième et dernier chapitre est consacré aux conclusions générales et perspectives.

CHAPITRE 1

Etude du substrat : Le titane et ses alliages

I.1. Introduction

Nous avons reporté dans ce chapitre quelques unes des aspects généraux ayant trait au titane à ses alliages les différentes phases en présence ont été brièvement recensées ainsi que les différents types d'alliages classés selon la nature des microstructures qu'ils peuvent engendrer.

Avec une température de fusion de l'ordre de 1670°C et une masse volumique de l'ordre de $4.6\text{g}/\text{cm}^{-3}$ [01], le titane et ses nombreux alliages forment une classe de matériaux à haute résistance mécanique spécifique. Les recherches entreprises sur ces matériaux constamment permis d'adapter leurs propriétés aux exigences spécifiques de certaines applications, dans le domaine de l'aérospatiale et de l'aéronautique [02], et plus récemment dans ceux de la chimie et de l'automobile [03]. Cette adaptation fonctionnelle est généralement obtenue en faisant varier la composition chimique initiale des alliages et en modifiant les paramètres du procédé d'élaboration des semi-produits. Il est ainsi possible de contrôler la proportion et la morphologie des phases en présence et d'obtenir des états métallurgiques répondant à des besoins spécifiques [04].

Il est intéressant, afin de pouvoir interpréter les états métallurgiques résultant des différents traitements réalisés au cours de cette étude, de se familiariser au préalable avec les propriétés métallurgiques du titane et de ses alliages c'est-à-dire de recenser les différentes phases amenées à exister dans cette classe de matériaux ainsi que les différentes transformations structurelles y prenant place.

I.2. Le titane et ses alliages

I.2.1. le titane pur (non allié)

Le titane pur est un métal de la colonne IVB de la classification périodique présentant deux structures cristallographiques différentes stables à basse et à haute température (figure 1.1) : la phase α et la phase β .

- **La phase α** est stable à température ambiante elle se caractérise par un réseau hexagonal compact de paramètres de maille à 25°C . [04].

$$a_{\alpha} = 2.950 \text{ \AA}$$

$$c_{\alpha} = 4.680 \text{ \AA}$$

Avec un rapport $c/a = 1.587$

Ce rapport est inférieur à 1.633 (soit $\sqrt{\frac{8}{3}}$) qui est le rapport c/a théorique de compacité idéale du système hexagonal, ce qui induit un certain nombre de propriétés ; ainsi, dans le cas des alliages de titane, le plan de base perd son privilège de plan atomique de haute densité au profit des faces du prisme et des plans pyramidaux. La multiplication des plans de glissement ou de maclage qui en résulte explique en grande partie la ductilité relativement importante du titane par rapport à d'autres systèmes hexagonaux plus classiques (ex : Zn ou Mg).

- **La phase β** est la phase stable à haute température dans le titane .elle présente une structure cubique centrée de paramètre de maille:

$$a_{\beta} = 3.320 \text{ \AA}$$

Les deux structures ainsi définies sont représentées schématiquement ci dessous .la température de transition $\alpha \leftrightarrow \beta$ est appelée transus $\beta(T_{\beta})$ et est de 882°C dans le cas du titane pur.

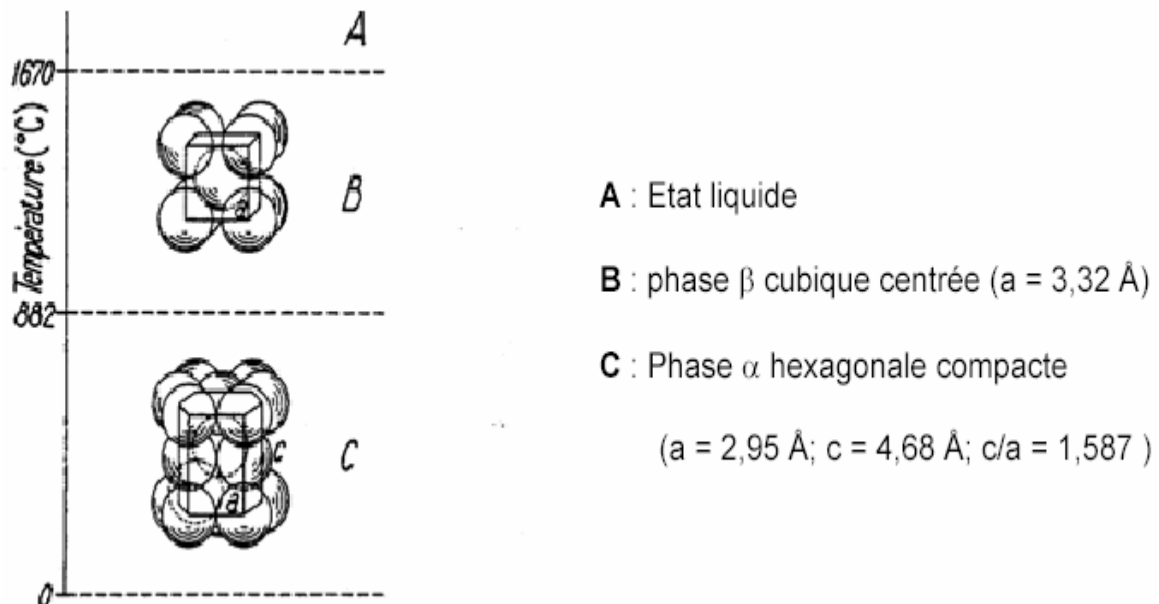


Figure I.1. Structure cristallographique du titane pur en fonction de la température.

[05].

La transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ est une transformation de type martensitique. Du point de vue cristallographique il a été mis en évidence l'existence de relation d'orientation particulières entre ces deux phases α et la phase β , celles-ci sont caractérisées par [06] :

$$\text{Plan : } \{110\}_{\beta} // \{0001\}_{\alpha}$$

$$\text{Direction : } \langle 111 \rangle_{\beta} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha}$$

Selon le mécanisme proposé par burgers [06], il est possible de passer de la structure cubique centrée à la structure hexagonale compacte par un faible déplacement coordonné des atomes (inférieur à une distance interatomique) et par un léger réarrangement atomique .ce mécanisme schématisé sur la figure I.2 montre qu'une direction compacte $\langle 111 \rangle_{\beta}$ peut alors devenir une des trois directions compactes hexagonales $\langle 11-20 \rangle_{\alpha}$.Il est démontré que *ce mécanisme n'implique donc de manière directe aucun mécanisme de diffusion.*

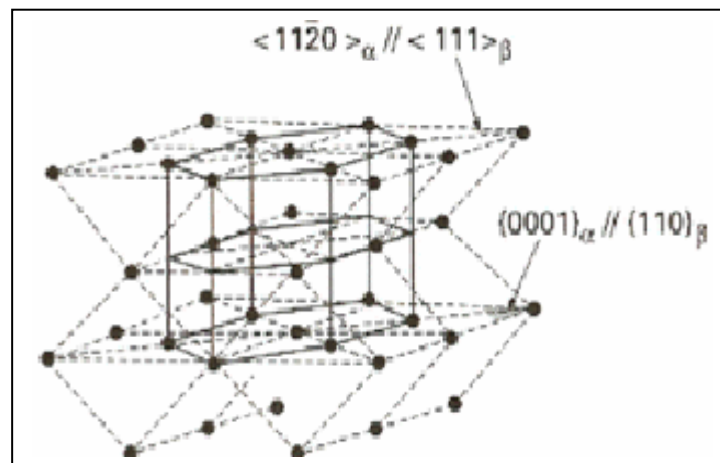


Figure I.2 : Représentation schématique de la transformation allotropique $\beta \leftrightarrow \alpha$ [04]

Néanmoins, certaines études ont montré que les relations d'orientation étaient conservées même lorsque les vitesses de transformation étaient lentes. Ceci implique donc la présence de mécanismes diffusionnels avec apparition de la nouvelle phase activée par un mécanisme de germination et croissance plus classique mettent en jeu des déplacements atomiques sur des plus longues distances.

Aussi peut on généralement considérer que la transformation $CC \rightarrow HC$ dans le titane se produit par une germination de nature athermique (via un mécanisme de cisaillement impliquant des déplacements atomiques à courte distance) et une **croissance de type isotherme** contrôlé par un processus diffusionnels [07].

I.2.2. Les alliages de titane

Le titane étant un métal de transition, il peut former des solutions solides avec un grand nombre d'élément d'addition (en substitution ou en insertion dans le réseau selon la nature de ceux-ci). Le tableau I.1 présente une classification schématique des principaux éléments d'alliages rencontrés. Ces éléments agissent sur la transformation de phase en influençant le domaine de stabilité ainsi que les cinétiques de germination et de croissance de l'une ou l'autre des phases α et la phase β [08-09].

Caractère		insertion	substitution
alphagènes		O, N, B, C	Al
betagènes	isomorphe		Ne, V, Nb, Ta
	eutectoïde	H	Mn, Fe, Cr, Ni, Cu, W, Co, Ag, Au, Si

Tableau I.1: classification des éléments d'addition d'alliage de titane.

Ainsi leur proportion à stabiliser l'un ou l'autre des deux phases nous pouvons distinguer [7,10] :

- **Les éléments alphagènes** : qui tendent à augmenter le domaine de stabilité de phase α et par conséquent à augmenter la température du point de transformation.
- **Les éléments betagènes** : qui stabilisent la phase β et tendent donc à faire baisser la température de transformation $\beta \rightarrow \alpha$.

Les éléments neutres : ayant peu d'effet sur la position des points de transformations.

En raison de la fragilité de la phase α' , la principale voie possible pour le durcissement du titane est la formation d'alliages par des additions appropriées.

Isomorphe du titane, le zirconium donne avec lui des solutions solides α et β en toute proportion, les frontières $\alpha/\alpha+\beta$ et $\alpha+\beta/\beta$ passant par un minimum commun pour 5% Zr est 540 °C (figure 1.5.a). L'étain agirait de manière analogue. Les autres additions ou bien stabilisent le titane α et conduisent à des alliages monophasés α , ou bien stabilisent le titane β et conduisent à des alliages diphasés $\alpha\beta$, voire monophasés β . Les alliages monophasés α ont un module d'élasticité plus élevé et une meilleure soudabilité, mais une moindre résistance que les diphasés $\alpha\beta$ [11].

L'action des éléments d'alliages ne se limite naturellement pas au déplacement des frontières entre domaine α , $\alpha+\beta$ et β , mais peut se traduire par l'apparition de phases nouvelles. Ainsi, dans l'alliage TA6V, on a signalé (Castro et Séraphin) l'existence de deux phases aciculaires distinctes α'_1 et α'_2 , de deux phases α (peut-être en relation avec une ségrégation d'oxygène) et d'une phase transitoire Ti_3Al , à structure hexagonale ordonnée.

Dans tous les alliages de titane, la teneur en hydrogène doit rester en deçà de 0,0125-0.0150%, ce que peut nécessiter un traitement de recuit sous vide. Au-delà de cette limite, on observe, en effet, dans les alliages monophasés α , la précipitation de plaquettes d'hydrure TiH_2 dans des plans cristallographiques privilégiés, avec une chute importante de la résilience, tandis que dans les alliages diphasés $\alpha\beta$, malgré la grande solubilité de hydrogène dans la phase β , il se produit des phénomènes de rupture différée sous contrainte, qui rappellent ceux qu'on observe dans les aciers à haute résistance, mais paraissent dus ici à la précipitation d'hydrure TiH_2 dans les interfaces entre phases.

1.2.2.1 Alliages monophasés α

Le carbone, l'oxygène et l'azote en solution d'insertion stabilisent le titane α . Mais ils ne peuvent intervenir qu'en faibles teneurs, sous peine de diminuer la ductilité.

Quelques éléments en solution de substitution stabilisent également le titane α ; le principal est l'aluminium, dont la limite de solubilité est de 25%. Des alliages α typiques sont l'alliage à 5% Al, l'alliage à 5% Al et 2.5% Sn et l'alliage à 11% Me 0,55% Zr et 4.5% SN, qui, en l'état actuel de nos connaissances, présente parmi tous les alliages de titane, la résistance à la traction la plus élevée, soit $150 \bar{h}$ à la température ambiante, après traitement approprié.

L'addition d'aluminium rapproche le rapport c/a de la valeur théorique de 1.63 et de ce fait durcit rapidement le titane, au point d'en rendre le travail difficile au-delà de 5% Al. De toute façon, bien que la limite de solubilité de l'aluminium dans le titane soit de 25%, on ne peut utiliser les alliages à plus de 8% environ d'aluminium, qui sont trop fragiles. Cette fragilité est due à l'établissement d'une surstructure dans la solution α , sous forme de plaquettes planes de phase ordonné, parallèles aux plans $\{1010\}$ du titane; cette surstructure peut être éliminée par trempe à 900°C, mais reparaît, ainsi que la fragilité, par revenu à 500°C-600°C, (figure 1.5.b).

Avec 5 % Al et 1.5 % B, on obtient une structure α , avec particules réparties de borure de titane TiB, qui présente à 400°C une bonne tenue au fluage et à l'ambiante une résistance de $100 \bar{h}$. Cette résistance est encore majorée de quelque $15 \bar{h}$ par une addition de zirconium, utilisé ici à des taux de 5 à 12%, donc bien plus élevés que dans les alliages d'aluminium ou de magnésium. [11].

1.2.2.2. Alliages diphasés $\alpha\beta$

La plupart des éléments d'alliage stabilisent le titane β , c'est-à-dire abaissent la température de transformation $\beta \rightarrow \alpha$. On peut classer ces éléments en deux catégories principales.

Divers métaux cubiques centrés (V, Mo, Nb, Ta) donnent une solution β en toute proportion, les domaines α et $\alpha + \beta$ se restreignant à mesure qu'on approche de 880°C (figure I.3 c).

Les autres éléments (Mn, W, Cr, Fe, Ni, etc.) présentent un domaine β limité, se terminant inférieurement (figure I.3.d) sur une transformation eutectoïde.

Un alliage diphasé $\alpha\beta$ typique est l'alliage à 4% Al et 4% Mn, contenant au plus 0.2% d'éléments d'insertion. Cet alliage, où les phases α et β sont en proportions sensiblement égales, offre, avec une masse volumique de 4.7 kg/dm^3 , une limite d'élasticité de $95 \bar{h}$ et une résistance de $100 \bar{h}$.

Une addition complémentaire de 3% Co dans l'alliage à 6% Al et 4% V stabilise la phase β et, par là, facilite la mise en forme à chaud, tout en permettant de porter à $130 \bar{h}$

la résistance de l'alliage à la traction à la température ambiante et vers 400°C sa température limite d'utilisation [11].

I.2.2.3. Alliages monophasés β

Des additions massives de vanadium et de chrome permettent d'obtenir un alliage à 13% V, 11% Cr et 3% Al, qui, après refroidissement à l'air calme, est monophasé β . En particulier, les soudures brutes présentent cette structure. Un traitement de revenu fait apparaître le durcissement structural. Cet alliage est, toutefois, insuffisamment stable à chaud et présente à basse température la fragilité de clivage caractéristique des structures cubiques centrées [11].

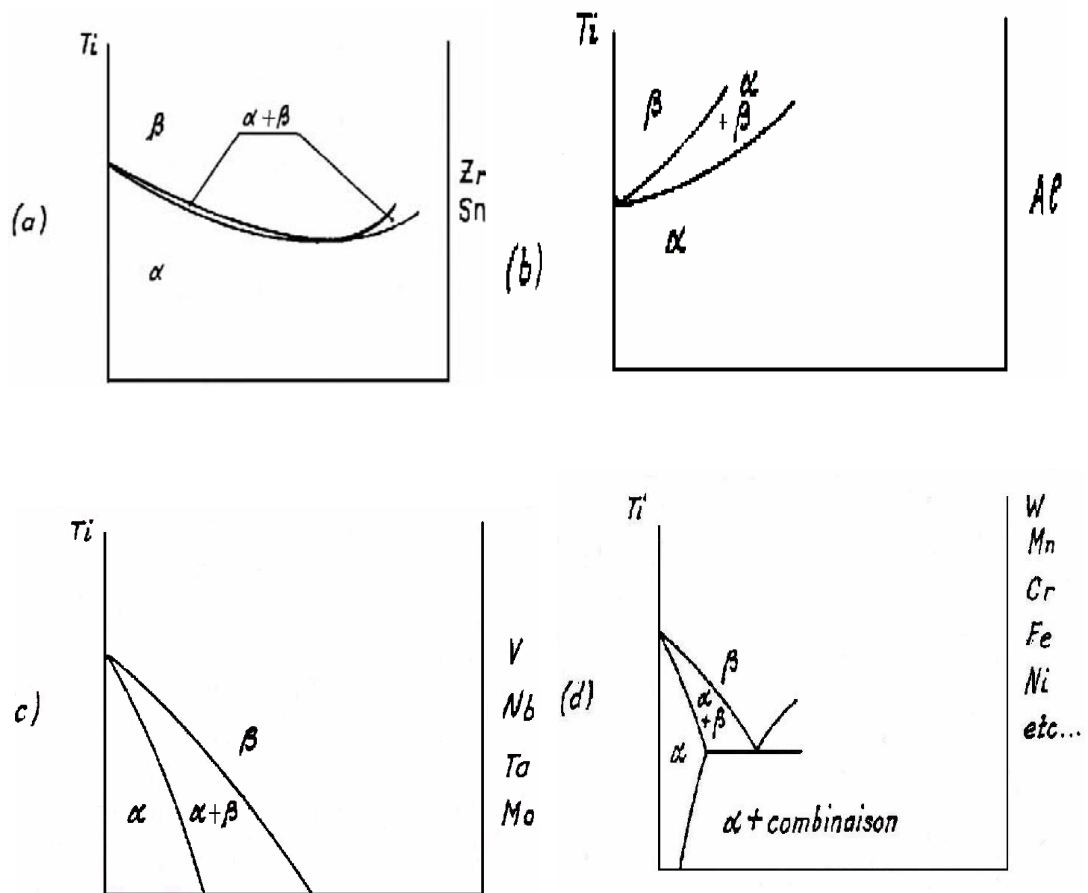


Figure I.3: Représentation schématique des divers types de diagramme d'équilibre à l'état solide pour les alliages de titane [11].

Les structures d'équilibres typiques sont représentées schématiquement sur la figure I.4. [12]. La position des alliages les plus utilisés, ainsi que l'effet de la structure sur les principales propriétés d'emploi de ces alliages, sont indiquées. On notera, en particulier, la

position de l'alliage TA6V qui se trouve dans le domaine alpha-bêta et assez proche du domaine pseudo-alpha. De par sa position intermédiaire dans la figure I.4, cet alliage présentera des propriétés elle aussi intermédiaires. Les principaux avantages et inconvénients des divers types d'alliages ont été rassemblés dans le tableau I.2.

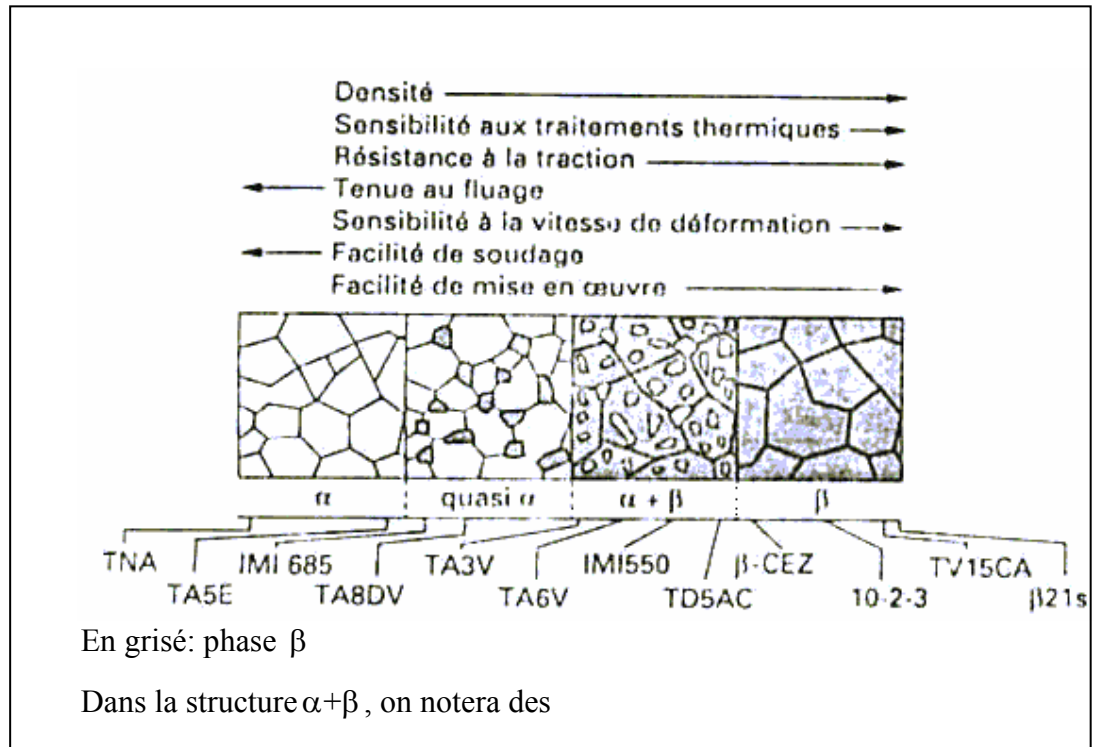


Figure I.4: Représentation schématique des structures micrographiques d'équilibre des alliages de titane [12].

Type d'alliage	Avantage	Inconvénients
Alpha	<ul style="list-style-type: none"> -Bonne stabilité sous contrainte à chaud et faible allongement de fluage jusque vers 650 °C . -Résistance à l'oxydation à chaud jusque vers 1100 °C (forgeage). -Emploi aux basses températures. -Bonne soudabilité. 	<ul style="list-style-type: none"> -Ductilité au pliage inférieure à celle des alliages α-β et considérablement plus faible que celle des alliages β métastables. -Transformation à chaud de mandant plus de puissance mécanique -Pas de réponse (ou réponse faible) aux traitements thermiques.
Alpha-bêta faiblement stabilisés	<ul style="list-style-type: none"> -caractéristiques mécaniques élevées par traitement thermiques. -Assez bonne ductilité, y compris au pliage. -Bonne stabilité sous contrainte à chaud jusque vers 500 °C . -Assez bonne résistance à l'oxydation. 	<ul style="list-style-type: none"> -Soudabilité fonction de la nuance et du procédé de soudage. Ductilité des soudures inférieure à celle des alliages alpha. -Trempeabilité limitée. -Ductilité au pliage inférieure à celle des alliages α-β fortement stabilisés. -Fin de laminage ou forgeage dans le domaine α-β
Alpha-bêta faiblement stabilisés + Bêta	<ul style="list-style-type: none"> -Excellente ductilité et résistance moyenne à l'état trempé. -Possibilités d'obtention de très haute résistance, éventuellement après conformation à froid. -Soudabilité généralement bonne. Les soudures répondent également aux traitements thermiques. -Trempeabilité élevée. 	<ul style="list-style-type: none"> -Assez mauvaises tenues à l'oxydation et au fluage. -faible stabilité à chaud sous contrainte (température maximale d'emploi:environ 350 °C).

Tableau I.2: Caractéristiques principales des différents types d'alliages de titane [12]

I.3. Diagramme de phases des systèmes binaires: Ti-Al, Ti-V et T-O

I.3.1 Diagramme de phases Ti-Al : Le diagramme de phases du système binaire Ti-Al, proposé par Mc. Quillan (figure I.5 [13]) et adopté le plus souvent, montre qu'il existe deux composés définis, TiAl et TiAl₃. Plusieurs autres phases (Ti₃Al, Ti₆Al, Ti₂Al...) ont aussi été signalées. Le diagramme est loin d'être connu avec certitude et l'existence des dernières phases citées est encore controversée. En particulier, la présence de la phase δ dans le domaine α est loin de faire l'unanimité. L'ensemble des publications montrent que la phase α , solution solide d'aluminium dans le titane hexagonal compact, reste homogène avec une structure désordonnée si l'aluminium représente moins de 10 at. % Environ et ce quel que soit le traitement thermique.

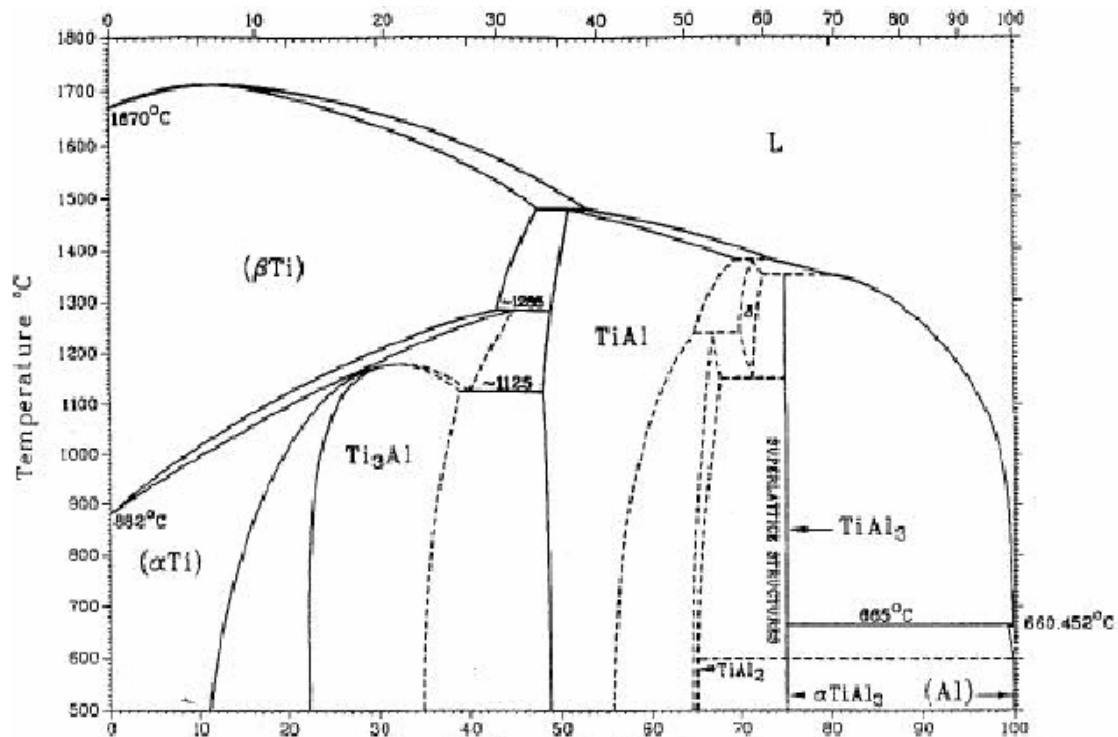


Figure I.5: Diagramme d'équilibre TiAl [13]

I.3.2 Diagramme de phases Ti-V : Le diagramme TV (figure I.6) est encore très imprécis. La miscibilité semble assez limitée en phase α (inférieure à 2 at. %) mais elle est totale en phase β . Les alliages contenant du vanadium seront donc la plupart du temps biphasés dans les conditions de travail.

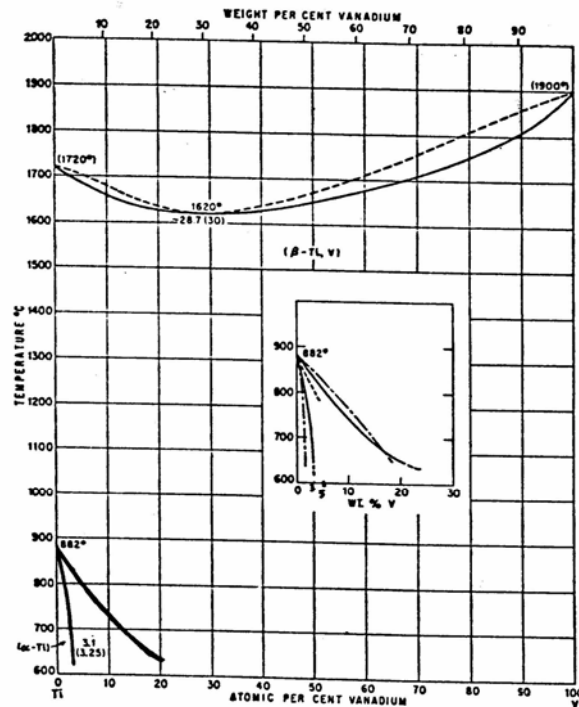


Figure I.6: Diagramme d'équilibre TiV [13].

I.3.3 Diagramme de phases Ti-O : Les éléments d'insertion influent également beaucoup sur la structure du titane. Ainsi, l'oxygène, qui forme une solution solide très étendue avec le titane (jusqu'à 34 at. %), stabilise la phase α dans le domaine des hautes températures (figure I.7). Les composés susceptibles de se former sont particulièrement nombreux puisque des phases de magnéli (Ti_nO_{2n-1}) ont été décelées. Toutefois, seuls les composés TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 et TiO_2 sont généralement signalés [14]. Précisons que le composé TiO_2 apparaît quasi uniquement sous la forme rutil, stable au cours de l'oxydation, bien que, dans certains cas, de faibles quantités d'anatase aient également été observées.

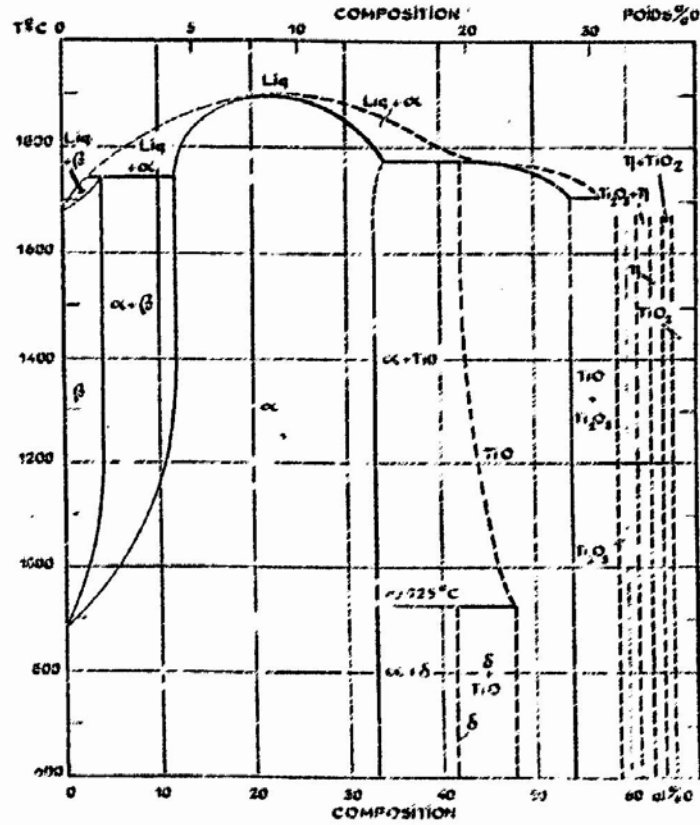


Figure 1.7:Diagramme d'équilibre TiO [13]

Les traitements thermiques sont, quant à eux, susceptibles de faire évoluer aussi bien la phase α que la phase β . Il n'est donc pas étonnant que les alliages de titane à faible teneur en éléments d'addition soient biphasés dans un large domaine de température et que leurs structures soient particulièrement complexes.

CHAPITRE II

Matériaux et techniques expérimentales

De cette étude nous avons décrit dans un premier temps, les échantillons utilisés, leur élaboration puis les différentes techniques d'analyse et caractérisation.

II.1. Matériaux étudiés

Les échantillons TA6V proviennent de barreaux cylindriques de 10 mm de diamètre et de 200 mm de longueur, commercialisés par la société Goodfellow. Il s'agit d'un matériau polycristallin dont la composition moyenne est donnée dans le tableau suivant :

éléments	Ti	Al	V
% en masse	90	6	4

Ils ont été découpés à l'aide d'une scie diamantée sous forme de pastilles circulaires de 10 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur, puis percées d'un trou de diamètre 1.5 mm pour leur suspension.

II.2 Préparation d'échantillon

Le polissage des échantillons a été effectué à l'aide d'une polisseuse automatique en utilisant du papier abrasif de granulométrie décroissante de 800 jusqu'au grade 4000, puis sur un feutre avec de la pâte diamantée 0.3 μm . Pour limiter les arrachements de matière ces échantillons ont été rincés dans une cuve à ultrasons successivement pendant une 2 min avec de l'acétone, de l'eau, et de l'alcool éthylique, puis séchés à l'air chaud.

A fin de révéler la microstructure ou encore le gradient de composition, le polissage mécanique est suivi d'une attaque chimique par une solution HF/HNO₃ dont l'efficacité dépend de la composition du mélange (les ions fluorures étant les seuls à pouvoir attaquer le titane). Pour les alliages de titane $\alpha+\beta$, l'attaque est effectuée par immersion dans un mélange HF/HNO₃ (2,8 ml de HF ; 25,5 ml de HNO₃; 71,3 ml de H₂O) (réactif de Kroll).

II.3. Techniques expérimentales

L'étude fine de nos microstructures a nécessité tout au long de notre travail, l'utilisation de diverses techniques de microscopies. Celles-ci mettent en œuvre, selon l'échelle étudiée, un certain nombre de propriétés de la matière et de son interaction avec un rayonnement électronique incident. Nous avons réuni sur la figure II.1, les divers types d'interactions entre le réseau cristallisé étudié et un faisceau incident d'électrons.

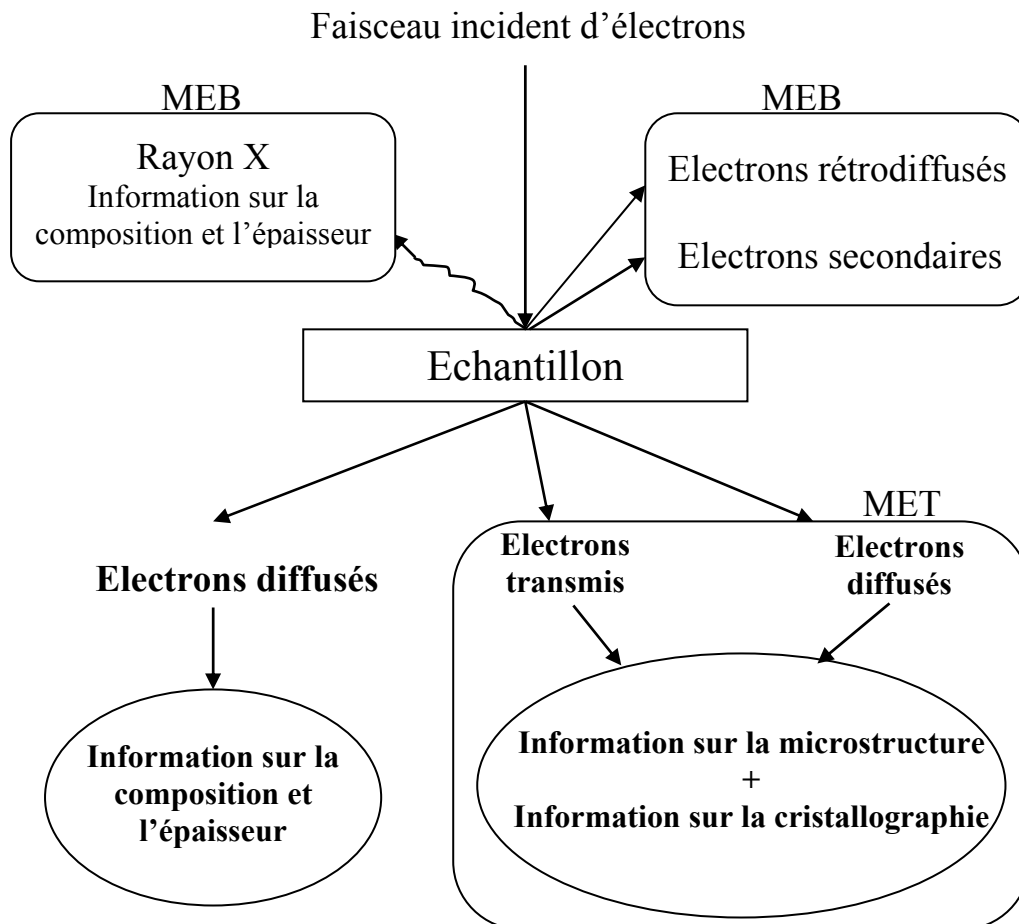


Figure II.1 : Illustration des différentes formes d'interactions rayonnement/matière [15].

II.3.1. La microscopie optique

Pour les faibles grossissements (jusqu'à 1000), les observations métallographiques sont effectuées sur un microscope optique Leica DMRM équipé d'une caméra CDD et d'un logiciel acquisition des images et de leur traitement numérique, en vue de leur analyse. La figure II.2 décrit la chaîne de numérisation liée au microscope optique. Ce montage autorise l'observation macroscopique des surfaces traitées et oxydées (Huvier [16]).

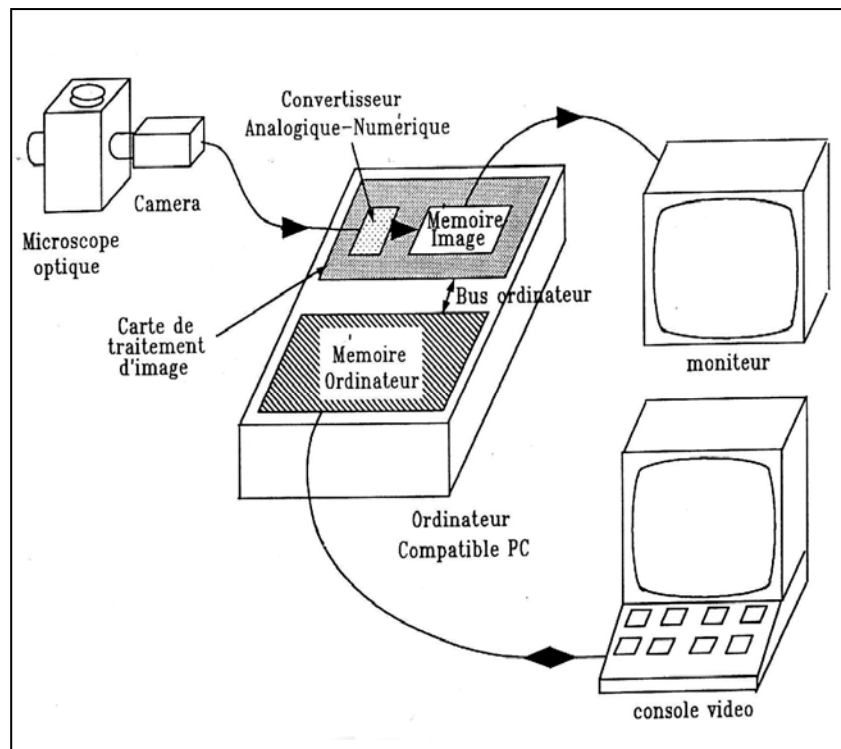


Figure II.2 chaîne de numérisation [16].

II.3.2. Diffraction des rayons X :

II.3.2. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est la méthode la plus efficace et la plus simple pour caractériser rapidement un composé. La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon orienté ou non. il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. Cette méthode est basée sur la loi de Bragg [17].

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \dots \dots \dots (\text{II.1})$$

d_{hkl} : Distance entre deux plans d'indice de Miller hkl en \AA

θ : Angle de Bragg.

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å .

Cette équation comporte deux paramètres expérimentalement variables, θ et λ . pour la méthode des poudres, λ est fixé et θ est variable.

II.3.2.1 Principe–formation du diagramme de diffraction

Le rayonnement X monochromatique est produit par une anticathode à numéro atomique moyen (par ex: Cu, Mo) excitée à la tension optimal d'émission du rayonnement caractéristique, un filtre ou un monochromateur sélectionne la raie K_{α} , l'échantillon est polycristallin, en admettant que la partie irradiée de la préparation contienne un très grand nombre de cristallites, à désorientation parfaitement statistique, il existe toujours parmi eux un certain nombre qui présente au faisceau une famille de plans (hkl) donné sous une incidence θ compatible avec une réflexion sélective d'ordre n ce qui est exprime par la condition de Bragg.

L'appareil utilisé est un diffractomètre à poudre de type Brückner, utilisé en configuration de Bragg-Brentano (diffraction symétrique), fonctionnant en mode $\theta/2\theta$. Il est équipé d'une source de rayon X avec une anticathode de cuivre utilisant la raie K_{α} Cu d'une longueur d'onde $\lambda = 1.5406 \text{ Å}$ placée sur le cercle goniométrique (figure.II.3) avec un monochromateur arrière en graphite. La détection est assurée pour un compteur proportionnel placé dans la direction du faisceau diffracté par le monochromateur.

Un diagramme d'intensité arbitraire en fonction de θ est obtenu sous forme de pics correspondent aux réflexions des plans (hkl). Le diffractomètre est associé à un ordinateur. Des logiciels spécialisés assurent le pilotage de l'appareil, la mise en mémoire et la gestion des diagrammes.

Les positions et les intensités des différentes pics de diffraction observées ont été comparées avec la banque de données d'une Base JCPDS (Joint committee powder diffraction Standards), et renseignent sur l'identité des phases cristallines présentes dans l'échantillon, une tension de 40 KV et une intensité de 25 mA ont été utilisées, avec un balayage 2θ de 5 à 100 par pas de 0.01° .

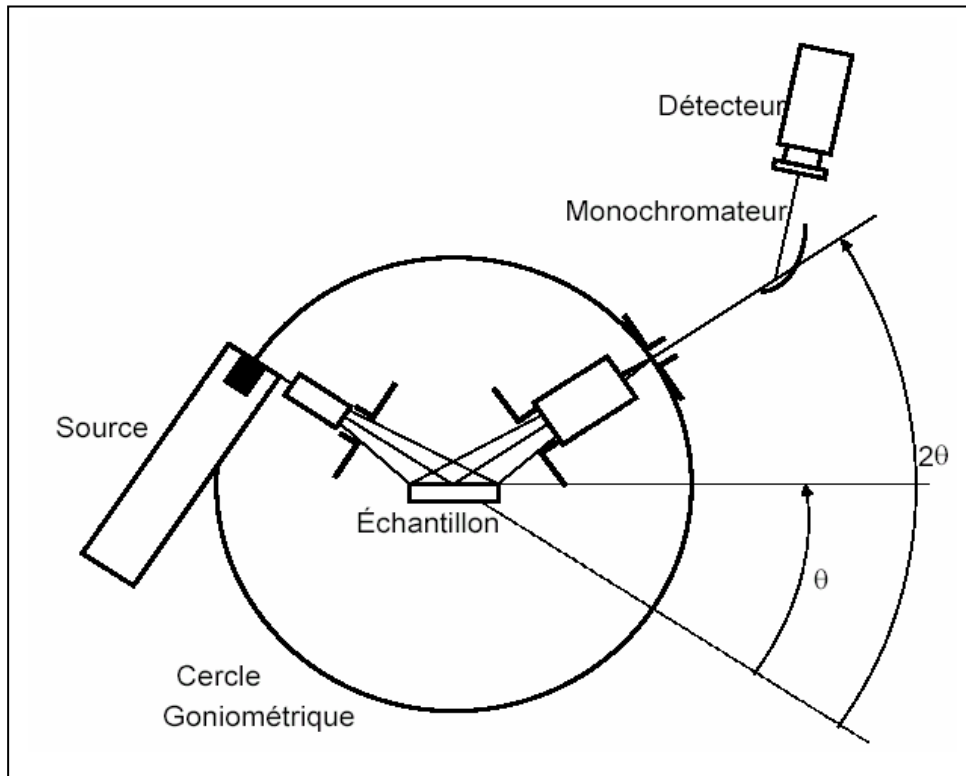


Figure II.3 : Principe de fonctionnement du diffractomètre Siemens en mode $\theta/2\theta$ [17]

II.3.3. La microscopie électronique

Les limites de résolution de la microscopie sont données approximativement par la longueur d'onde du rayonnement utilisé, la principale limitation de la microscopie optique est sa résolution. Il faut utiliser des rayonnements X pour voir des atomes, Or il n'existe pas de lentilles pour les rayons X, et il est impossible de concevoir un microscope utilisant ce rayonnement.

L'interaction entre les électrons et la matière permet d'obtenir des informations que ne sont pas accessibles par microscopie optique. L'étude de la structure cristalline et de la topographie des surfaces, est réalisée par la microscopie électronique à balayage (MEB), qui utilise un faisceau électronique pour examiner la surface d'un échantillon au lieu du rayonnement laminaire comme le microscope optique, et permet d'obtenir des images d'un objet de quelques dizaines de nanomètres.

II.3.3.1. Interactions du faisceau électronique avec matière

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (Figure II.4) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

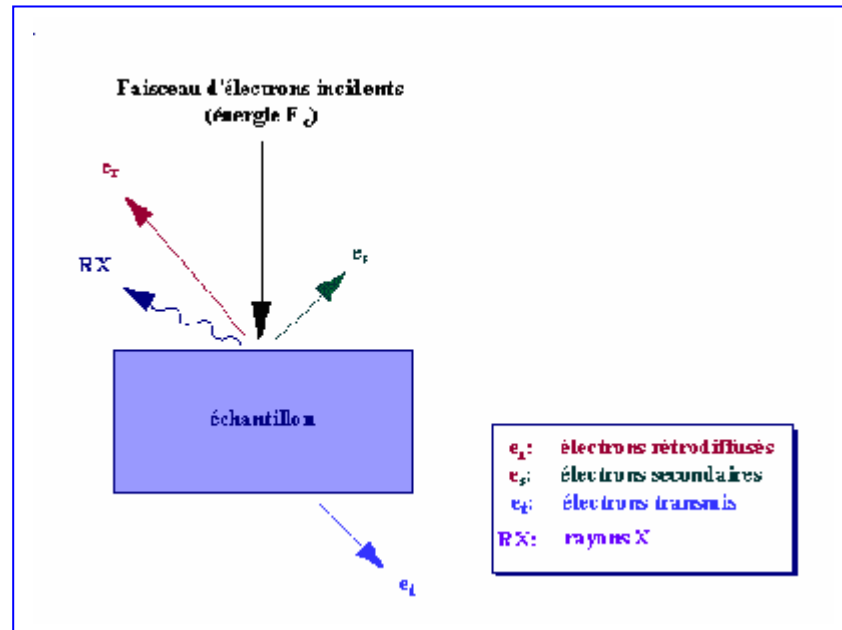


Figure II.4: Représentation schématique de

L'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

- **Electrons secondaires :**

Un électron incident éjecte un électron d'un atome de l'échantillon. Ces électrons secondaires ont une faible énergie cinétique. Les électrons secondaires sont détectés à l'aide d'un détecteur formé d'un scintillateur (qui absorbe les électrons et restitue une partie de leur énergie sous forme de photons) associé à un photomultiplicateur qui convertit ensuite les photons en électrons par effet photoélectrique. Le détecteur possède une grille métallique portée à un potentiel positif qui accroît l'attraction des électrons secondaires.

- **Electrons rétrodiffusés:**

L'électron incident qui passe au voisinage d'un noyau atomique subit une très forte attraction. L'électron rétrodiffusés est réémis avec une énergie identique (choc élastique) ou

légèrement inférieure à l'énergie initiale et avec un angle voisin de 180° de son angle d'incidence. Plus l'échantillon est riche en éléments lourds, plus le pourcentage d'électrons rétrodiffusés est élevé. Les détecteurs d'électrons rétrodiffusés sont constitués par des semi-conducteurs.

- **Rayons X**

Lorsque un électron incident éjecte un électron d'une couche interne d'un atome, celui-ci devient excité. L'atome revient à son état fondamental par des transitions électroniques, libérant l'énergie correspondante notamment sous forme de rayons X. L'ensemble de ces transitions définit un spectre discret de raies X, dont les longueurs d'onde et les énergies sont caractéristiques de l'élément excité.

La détection des rayons X se fait en fonction des longueurs d'onde (spectrométrie à dispersion de longueur d'onde, WDS) ou en fonction de l'énergie (spectrométrie à dispersion, EDS) des rayons X. Les détecteurs de type EDS sont des semi-conducteurs (Silicium dopé au Lithium).

II.3.3.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage consiste en l'analyse des électrons secondaires et rétrodiffusés issus du bombardement de l'échantillon par un canon à électrons. Ceux-ci sont soumis à une tension accélératrice de 10 à 20 kV.

Le microscope électronique à balayage JEOL 5410 LV SEM a été utilisé .cet appareil équipant le Centre Commun d'Analyse (CCA) de l'université de la Rochelle. Les images étant généralement réalisées sous 20 KV. Il offre la possibilité d'observation en image résultant d'analyser trois types de rayonnements [18] :

- Les électrons secondaires, qui donnent des informations sur la topographie de surface du matériau.
- Les électrons rétrodiffusés, qui permettent la construction d'une image sensible aux espèces chimiques.

- Les photons X émis lors de l'irradiation par les électrons, grâce à une sonde EDS (Energy Dispersive System), couplée au logiciel LinkIsis 300 d'Oxford, qui permet l'identification des éléments chimiques.

II.3.3.2. Principe de fonctionnement du MEB

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Le principe de fonctionnement d'un MEB est suivant la figure II.5, il comprend:

- **Le canon à électrons :**

La source d'électrons est un filament de tungstène en forme V parcouru par un courant de chauffage, le filament est entouré d'un cylindre: le wehnelt et en dessous se trouve l'anode percée comme le wehnelt d'une ouverture pour laisser passer le faisceau électronique, le wehnelt portée à une tension positif de quelques centaines de volts, il sert à régler l'intensité du faisceau électronique et ramène les électrons émis sur l'axe optique et accélérés vers l'anode.

- **La colonne électronique:**

Le flux d'électrons est ensuite limité par diaphragme et focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot) à l'aide de différentes lentilles électromagnétique, ainsi, dans la colonne électronique se trouvent aussi les bobines de déflexion qui permettent le balayage de l'échantillon par le faisceau.

Le détecteur d'électrons secondaires: Les électrons secondaires sont attirés par le collecteur (+ 300V) et sont ensuite accélérés vers le scintillateur (10 kV) qui absorbe les électrons et émet des photons. Ceux-ci arrivent dans le photomultiplicateur à travers un guide de lumière. Dans le photomultiplicateur, les photons sont convertis en électrons qui vont très vite se multiplier grâce à une succession de synodes.

Le détecteur d'électrons rétrodiffusés: Le détecteur d'électrons rétrodiffusés est constitué de diodes silicium. Il comporte deux secteurs sensibles de même surface ($A=B$). Cela permet deux modes de fonctionnement :

$A+B$: mode composition

Les images obtenues d'un échantillon poli mettent en évidence les phases qui le constituent.

$A-B$: mode topographique

Les signaux provenant de la composition s'annulent et il reste ceux venant de la topographie qui s'ajoutent.

Le détecteur de rayons X (EDS): Le détecteur de rayons X est un détecteur en énergie. Il s'agit d'une diode silicium dopé au lithium.

Chaque photon qui arrive dans la diode va provoquer en sortie une impulsion de tension proportionnelle à l'énergie de ce photon X.

Le spectre X obtenu est un histogramme du nombre des impulsions en fonction de leur hauteur (c'est-à-dire de l'énergie des photons X).

La formation de l'image: Dans un microscope électronique à balayage, l'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon. L'image est alors reconstruite en utilisant le signal généré par les différents détecteurs pour moduler la brillance d'un tube cathodique.

Le rapport entre le format de l'écran et celui de la zone balayée sur l'échantillon détermine le grandissement.

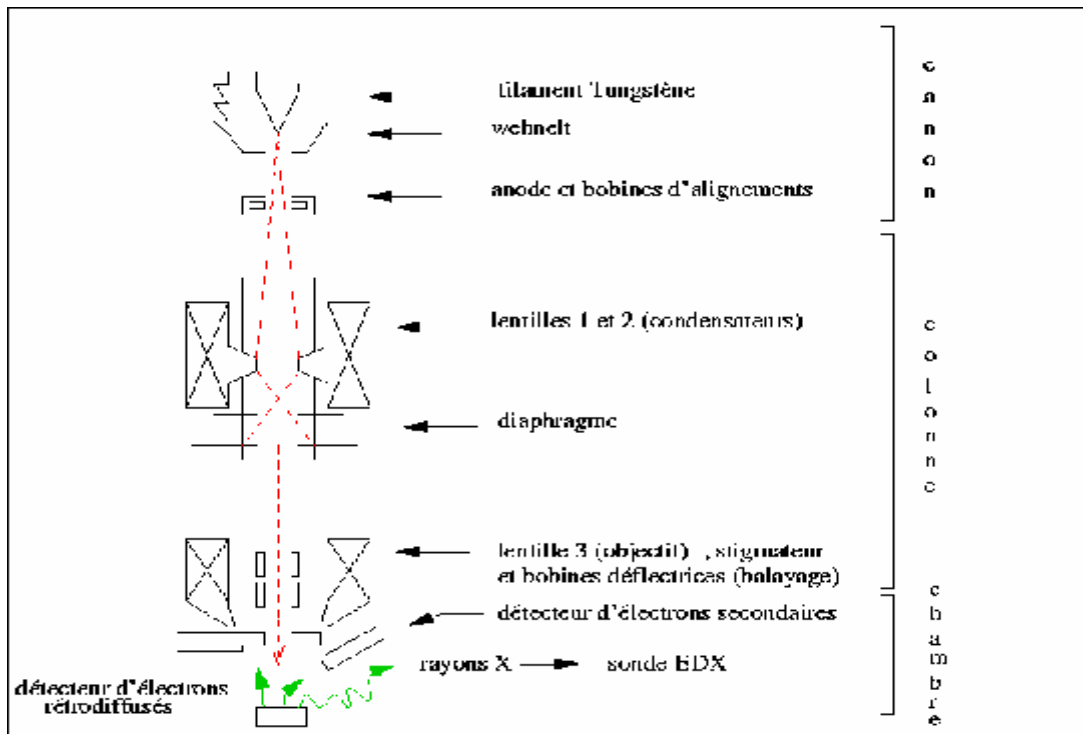


Figure II.5: Schéma de fonctionnement MEB.

II.3.4. L'analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrie (ATG) ou thermogravimétrie a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température et (ou) du temps. Cette technique de mesure globale des propriétés d'un échantillon de matière peut aussi être couplée avec d'autres méthodes d'analyse effectuées simultanément. Les techniques complémentaires les plus souvent utilisées sont:

- la calorimétrie (DSC) ;
 - l'analyse thermique différentielle (ATD) ;
 - des techniques dites de séparation : spectrométrie de masse (MS), chromatographie.
- Les cinétiques d'oxydation de substrat (brut et traité) ont été suivies à l'aide d'une thermobalance SETARAMTG-DTA92 (figure II.6), qui permet de mesurer les variations de masse en continu avec une sensibilité de l'ordre du microgramme. Les conditions opératoires ont été les mêmes pour tous les échantillons, traités ou non. Ils sont d'abord chauffés jusqu'à la température d'essai (600°C ou 800°C), à une vitesse de 10°C par minute, sous atmosphère d'argon. A cette température, une tare est faite après avoir coupé l'arrivée d'argon et ouvert celle d'air reconstitué (80

vol.% N₂, 20 vol.% O₂). L'oxydation est effectuée de manière isotherme à 600°C et 800°C sous pression atmosphérique, pendant 24h, avec un débit gazeux de 2 litres/heure.



Figure II.6 : Thermobalance de type SETARAM TGDTA 92B.

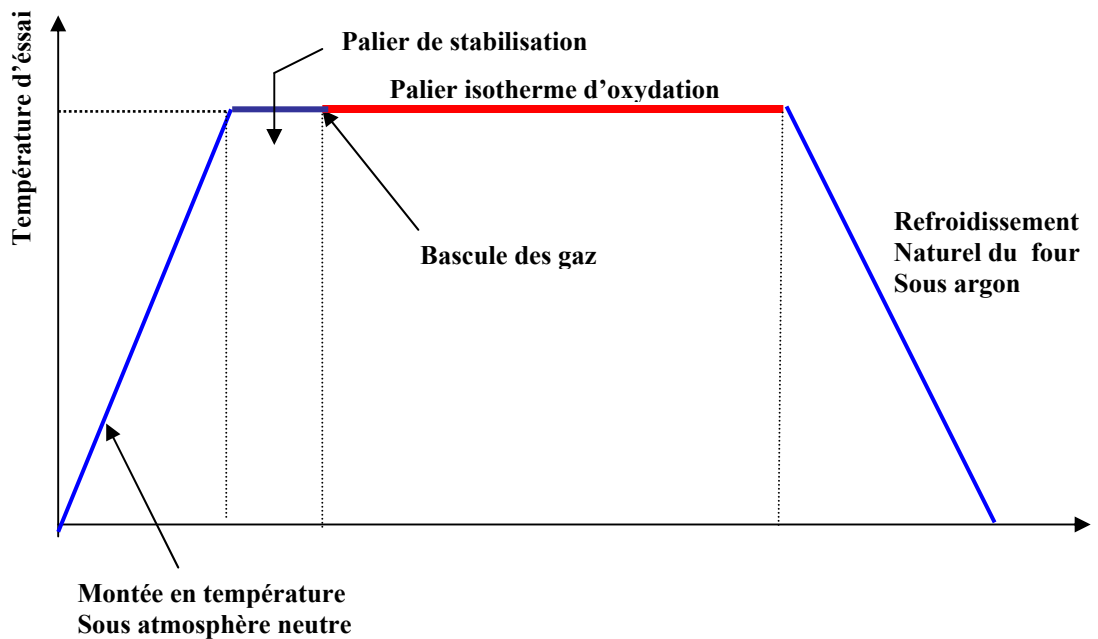


Figure II.7 : Conditions opératoires d'une expérience ATG.

CHAPITRE III

**Traitements de surface contre l'oxydation à haute
température d'alliages de titane**

III.1 Traitements de phosphatation d'alliages de titane

III.1.1 Principe de traitement de phosphatation

La phosphatation est un procédé très largement utilisé dans l'industrie en particulier dans le domaine de l'automobile. C'est une opération de traitement destiné à protéger la surface contre la corrosion, surtout utilisée pour l'acier et parfois le zinc, le cadmium et l'aluminium. Elle est réalisée par contact (brossage, vaporisation, immersion) de la surface à traiter avec une solution d'acide phosphorique.

L'acide attaque la couche d'oxyde naturelle ainsi que le substrat métallique pour former un dépôt protecteur. C'est à ce titre que la phosphatation est un procédé de conversion chimique. Elle présente un intérêt industriel renforcé par la possibilité d'obtenir une meilleure accroche des peintures. En effet, la couche de conversion obtenue peut servir de couche d'apprêt aux peintures car le revêtement formé possède une surface très rugueuse et une structure permettant l'accroche des polymères composant les peintures. En ce qui concerne les aciers, les mécanismes de formation d'une couche de phosphatation ont été décrits par de nombreux auteurs dont Dieter [19]. L'objectif d'un traitement de surface d'un métal ou d'un alliage est de ralentir la diffusion des cations métalliques et des espèces agressives à travers le revêtement ou la couche de produits de corrosion afin d'éviter la dégradation du substrat. Dans le cas de notre étude, il s'agit de traiter la surface d'un aluminure de titane à l'acide orthophosphorique. Le procédé consistera soit à immerger le substrat dans une solution d'acide orthophosphorique, soit à appliquer au pinceau des gouttes de la solution d'acide à la surface de l'échantillon.

III.1.2 Mécanisme classiques de phosphatation

Les mécanismes de formation de la couche de phosphates se décomposent en deux phases principales : tout d'abord, le métal est attaqué par la solution traitante puis le dépôt de phosphates se forme à la surface.

G.lorin, dans son ouvrage "La phosphatation des métaux"[20], distingue trois phénomènes fondamentaux interdépendants:

- l'attaque initiale du métal par l'acide libre du bain;
- les réactions d'oxydoréduction;
- la formation et la croissance des cristaux de phosphates.

Les solutions utilisées présentent de forts caractères acides. Le métal immergé ne sera donc pas inerte. Il se crée des polarisations préférentielles de la surface entraînant alors l'apparition de zones microanodiques et microcathodiques. Les protons H^+ du milieu acide viennent rapidement se transformer à la surface du métal du fait de leur grande mobilité. L'apparition de ces zones de réduction (cathodiques) entraîne la dissolution du métal dans les zones anodiques. Le métal s'oxyde libérant ainsi des cations métalliques dans la solution et des qui migrent dans le substrat vers les zones cathodiques (figure III.1).

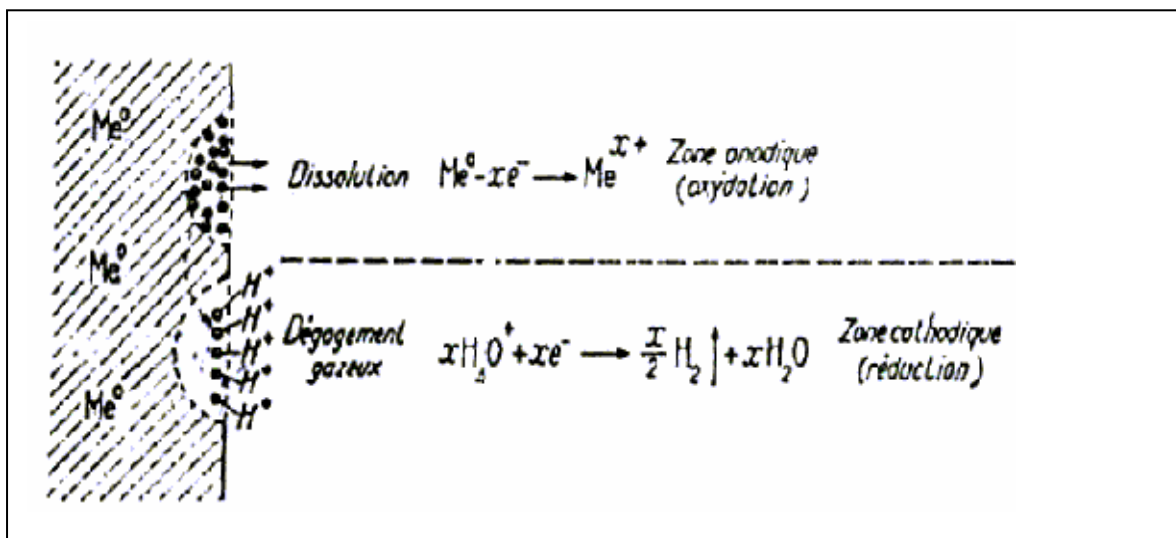
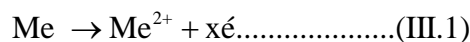


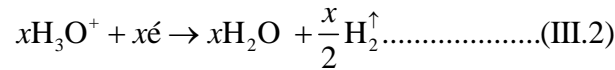
Figure III.1. phénomènes électrochimiques se produisant lors de la phosphatation.

Il est probable que ces deux réactions ne peuvent avoir lieu en un seul et même point de la surface, d'où l'existence d'aires polarisées bien distinctes avec transfert d'électrons de l'une à l'autre. Toute réaction de phosphatation débute par une réaction de ce type.

L'ionisation des atomes métalliques en cations libère des électrons, ce qui confère à la zone anodique une polarité négative; or du fait du déplacement de l'équilibre:



On peut considérer qu'une polarité positive équivalente apparaît au niveau de la zone cathodique par perte d'électrons au contact des protons.



Cette réaction agressive du milieu liquide vis-à-vis du métal porté à son contact entraîne donc, dans les échanges électrochimiques, des transferts ioniques quantitativement équivalents.

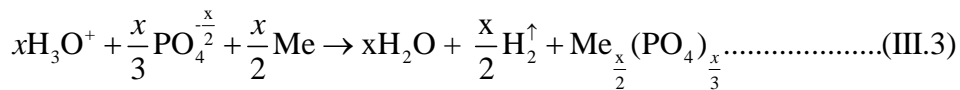
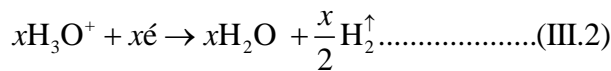
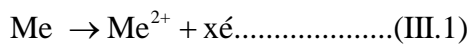
III.1.3: Schématisation des phénomènes:

Elle comporte (figure III.2) les deux étapes principales suivantes:

-Lorsque l'on plonge du métal dans une solution acide (PH < 7), le métal se dissout avec un dégagement de dihydrogène. En fait, il s'agit là d'une version accélérée de la corrosion en milieu aqueux :

Les ions Me_2^+ passent alors en solution, et peuvent éventuellement se combiner avec l'oxygène dissout dans l'eau. Cette dissolution est favorisée en milieu acide, puisque l'eau contient de toutes manières des ions H_3O^+ . La solution s'enrichit à l'interface substrat-liquide en espèces cationiques. Le produit de solubilité entre les cations et les anions PO_4^{3-} de la solution étant rapidement atteint, les deux espèces ioniques vont se lier pour former alors une espèce solide qui adhère au substrat.

-le PH de la surface métallique s'élève et cela provoque la précipitation à la cathode des cristaux de phosphate du type $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$.



Cette couche va isoler la surface entre le substrat et le liquide, stoppant ou ralentissant la réaction entre le milieu acide et l'alliage. Ce phénomène est constaté dans les bains contenant seulement de l'acide orthophosphorique et un phosphate métallique primaire, comme par exemple les bains définis dans le Brevet de T.W.Coslett [22].

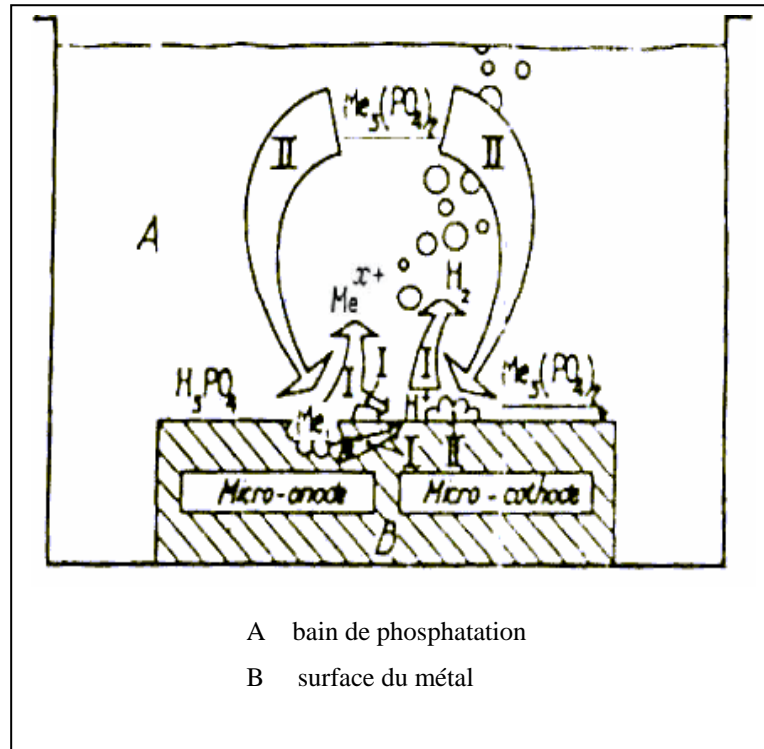


Figure III.2: principales étapes de la phosphatation cristalline.

III.1.4: Résultats de la phosphatation:

L'épaisseur réelle E de la couche de phosphatation est égale à $e_1 + e_2$ (figure III.3), avec:

e_1 : Épaisseur de métal enlevée par attaque à l'acide phosphorique;

e_2 : Surépaisseur de la couche de phosphate par rapport à la cote initiale.

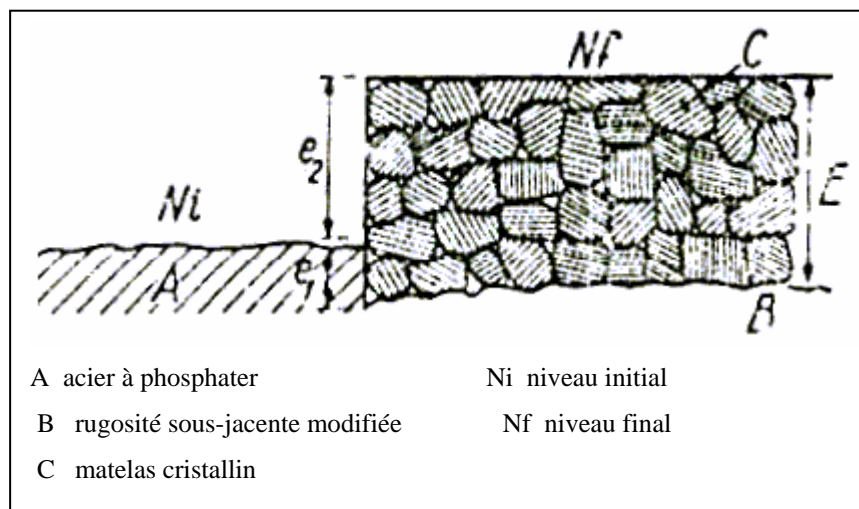


Figure III.3: résultats de la phosphatation.

III.2. Résultats expérimentaux et discussion :

III.2.1. Traitement à l'acide orthophosphorique, choix du mode de traitement :

Le principal objectif de ce traitement est d'améliorer la capacité de résistance à la corrosion par les gaz à haute température. Deux techniques ont été utilisées pour la réalisation de ce traitement : par immersion ou application au pinceau d'une solution d'acide orthophosphorique.

III.2.2. Traitement par immersion (trempage):

Dans un premier temps, les pastilles de TA6V ont été immergées dans l'acide orthophosphorique H_3PO_4 à 85 % en masse, pour des durées de 1min et 5min, puis rincées à l'eau et séchées à l'air chaud. Après un tel traitement, les pastilles présentent une surface dénuée de dépôt apparent à l'œil nu.

Par la suite, le traitement de phosphatation a été réalisé sur des échantillons de TA6V, par immersion dans les mêmes conditions que précédemment, mais sans rinçage ultérieur. Après un tel traitement, la surface des échantillons est recouverte d'une substance visqueuse, qui ne disparaîtra qu'après un traitement thermique de 30min à 200°C sous atmosphère d'argon (conduisant probablement à la déshydratation du composé déposé).

Ce traitement sera appliqué à tous les échantillons destinés à être testés en condition d'oxydation à haute température.

III.2.3. Traitement au pinceau :

Les échantillons sont traités par application au pinceau de la solution d'acide orthophosphorique H_3PO_4 à 85 % en masse à la surface les pastilles de TA6V, sans rinçage et ensuite séchés à l'air chaud. On observe un dépôt d'aspect homogène et visqueux.

D'après ce qui précède, le traitement par application au pinceau semble mieux adapté en raison d'une meilleure homogénéité apparente du dépôt. C'est ce traitement qui sera retenu dans l'étude qui suit.

III.2.4. Choix de la concentration :

Après avoir déterminé la méthode de traitement de surface, nous nous sommes intéressés à la concentration de la solution d'acide. A cet effet, nous avons choisi les concentrations suivantes : 0,1 M ; 0,5 M ; 1 M ; 15 M et H_3PO_4 à 85 % en masse. Les concentrations les plus élevées, 1 M ; 15 M et H_3PO_4 à 85 % en masse, conduisent à des dépôts épais et irréguliers. La concentration la plus faible induit des difficultés lors des analyses, en particulier par DRX. On considère dans la suite surtout les résultats obtenus avec des concentrations intermédiaires, proches de 0,5 M.

III.3. Caractérisation des alliages de titane brut :

La morphologie de l'échantillon TA6V brut, révélée par une attaque chimique de quelques secondes au réactif de Kroll ((HF 3% , HNO_3 2% , H_2O 95% , temps 20s), observée par microscopie électronique à balayage (figure III.4), présente une structure équiaxe avec une proportion très importante de phase α , (95%). Les grains de la phase β sont situés aux joints de grains de la phase α , et sont environ 5 fois plus petits que les grains α . La Phase β contient une quantité importante de vanadium (2 à 3 fois plus que dans la phase α). L'analyse par diffraction des rayons X (figure III.5) ne fait apparaître que les pics des éléments du substrat (titane et aluminium). L'élément vanadium n'est pas détecté.

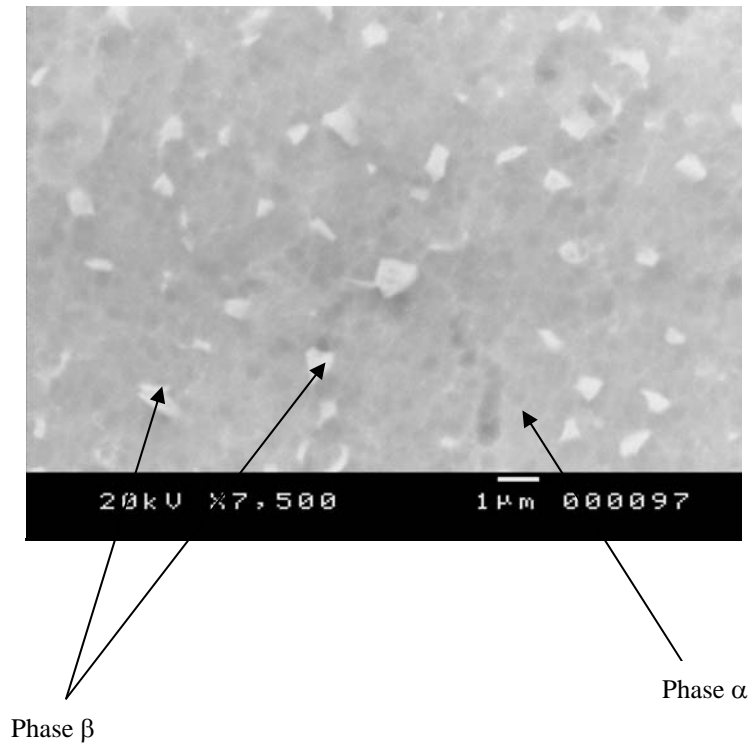


Figure III.4 morphologie de surface d'échantillon brut attaqué réactifs de Kroll (HF 3% ,HNO₃ 2% , H₂O 95% , temps 20s).

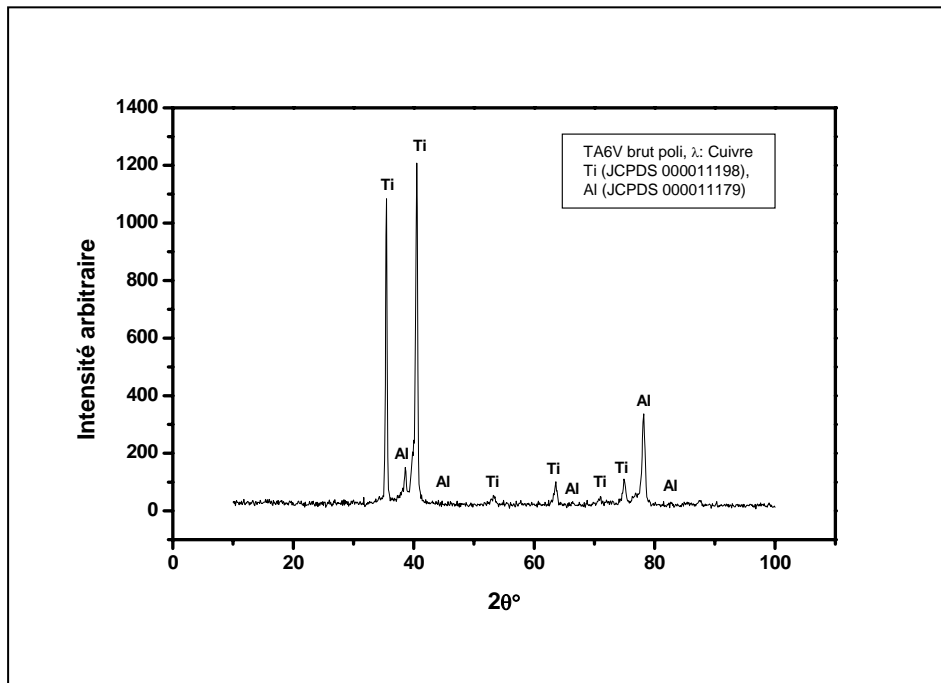


Figure III.5: Diffraction X d'un échantillon TA6V brut

III.4. Caractérisation des alliages de TA6V après traitement de phosphatation.

III.4.1 Traitement par peinture à l'acide orthophosphorique H_3PO_4 à 85 % en masse:

La morphologie de surface des échantillons traités à l'acide orthophosphorique H_3PO_4 à 85 % en masse, sans rinçage, séchés à l'air chaud, ayant subis un traitement thermique de 30min à 200°C sous atmosphère d'argon, a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB).

La figure III.6 (a), présente un aspect très tourmenté, on observe : des surépaisseurs, des cavités et des zone d'aspect blanchâtre (zone 1).

La figure III 6 (b), est le grandissement de la zone (2), on remarque que cette zone présente aussi un aspect tourmenté, constitué de trous.

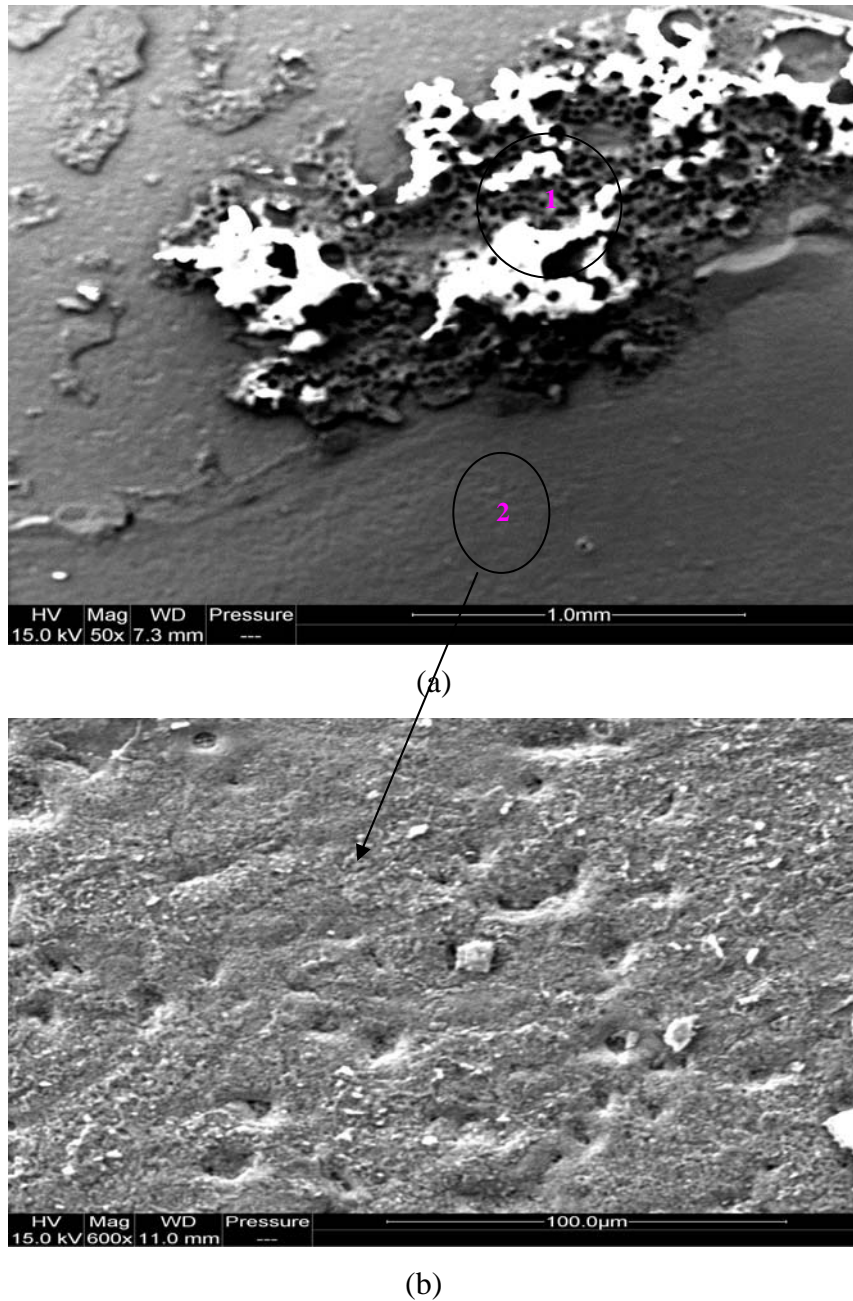
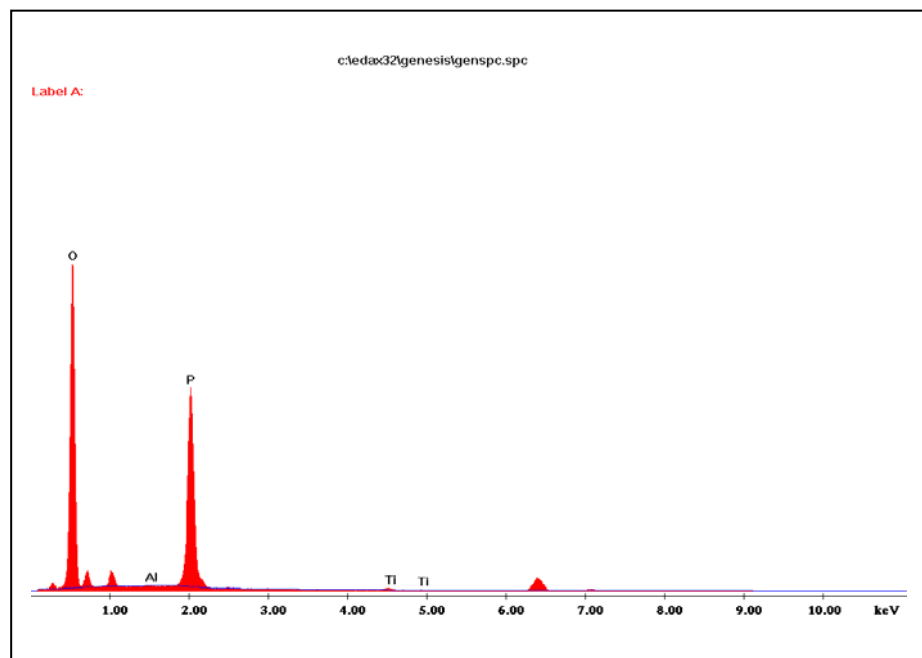


Figure III.6: Morphologies de la surface d'un échantillon TA6V traité par peinture à l'acide H_3PO_4 à 85% en masse, sans rinçage, traité 30min à 200^0C sous atmosphère d'argon.

Des analyses EDS ont été réalisées dans chacune des deux zones précédemment mises en évidence, sont présentées dans la figure III.7.

L'analyse EDS de la zone 1, spectre (a) fig.III.7, ne fait apparaître que des pics de phosphore et d'oxygène, mais presque pas de pics significatifs des éléments du substrat (Ti et Al). La quantification en pourcentage atomique de ces éléments, tableau (a) fig.III.7, montre que cette zone est composée de 82,76 % d'oxygène, 16,37 % de phosphore, 0,33 % d'aluminium, 0,37 % de Titane, et de 0,16 % de Vanadium.

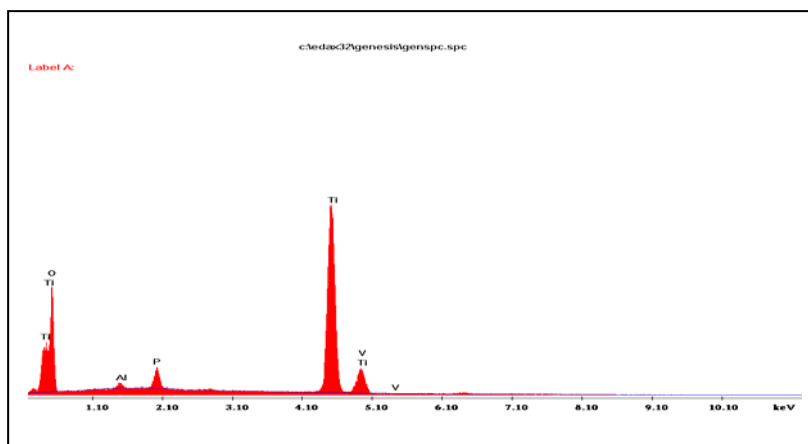
L'analyse EDS de la zone 2, spectre (b) fig.III.7, nous donne un spectre différent de celui de la zone 1, elle ne fait apparaître que les pics du substrat et de l'oxygène, mais peu de phosphore. La quantification en pourcentage atomique de ces éléments est donnée dans le tableau (b) fig.III.7, montre que cette zone est composée de 42,43 % d'oxygène, 1,97 % de phosphore, 0,54 % d'aluminium, 55,05 % de Titane, et pas de Vanadium.



La zone (a)

Eléments	At. %
O	82.76
Al	0.33
P	16.37
Ti	0.37
V	0.16

Tableau (a)



La zone (b)

Eléments	At. %
O	42.43
Al	0.54
P	1.97
Ti	55.05
V	0.00

Tableau (b)

Figure III.7: spectres et analyses EDS d'un échantillon de TA6V, traité par peinture à l'acide H_3PO_4 à 85% en masse, sans rinçage, traité 30 min à $200^{\circ}C$ sous atmosphère d'argon.

L'analyse par diffraction des rayons X de l'alliage de titane TA6V phosphaté, donne un résultat comparable à celui obtenu pour l'alliage brut (figure III.8) et ne fait apparaître aucun pic caractéristique de composé de type phosphate de titane. Ce résultat laisse supposer que le film est très probablement amorphe. Cette observation a également été effectuée par Mu-Rong [23] sur un alliage de Ti-50Al phosphaté par électrodéposition anodique et par R. Siab [24] sur un alliage de Ti-48Al phosphaté par peinture.

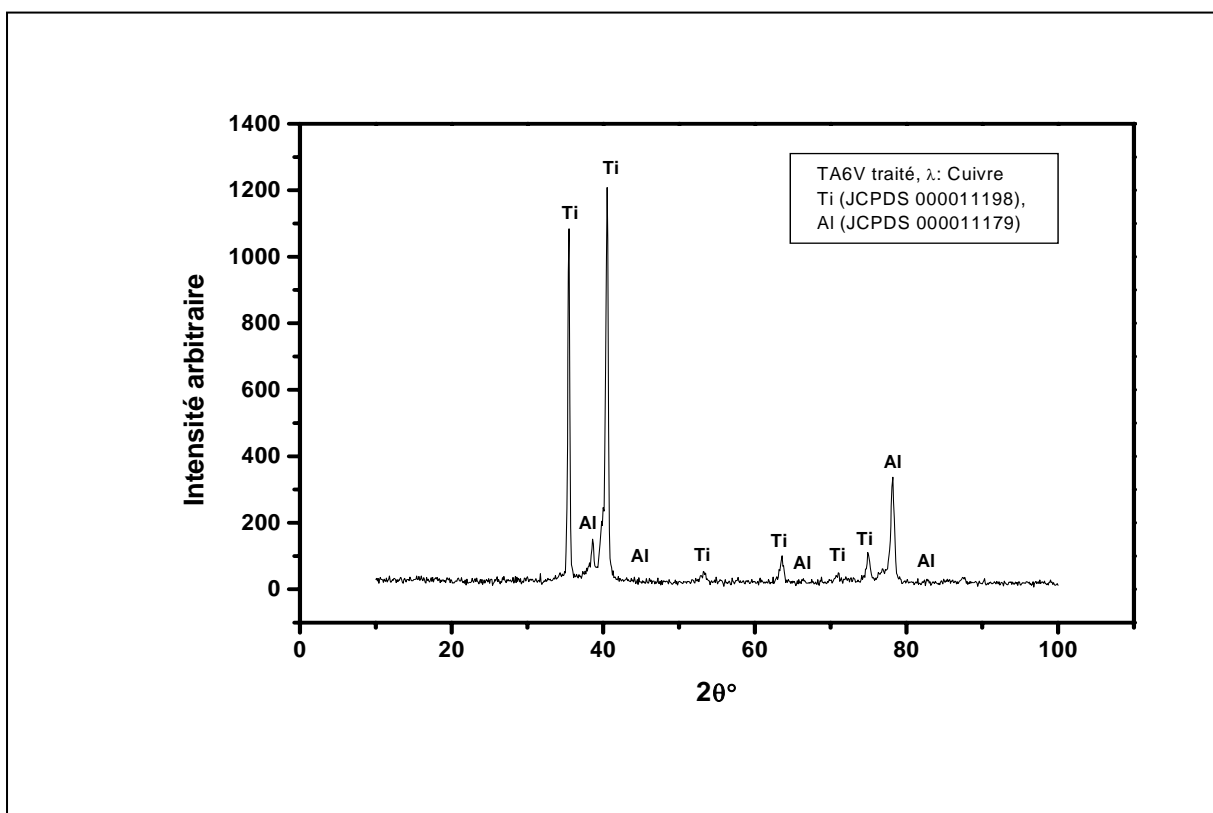


Figure III.8 : Diffraction X d'un échantillon TA6V traité par peinture à l'acide H_3PO_4 à 85% en masse, sans rinçage, traité 30min à $200^{\circ}C$ sous atmosphère d'argon

III.4.2 Traitement par peinture à l'acide orthophosphorique H_3PO_4 de concentrations 0,1M, 0,5M, 1M, 5M, et 15 M.

Dans le but d'améliorer l'état de surface de l'échantillon de TA6V traité par peinture à l'acide orthophosphorique, des concentrations d'acide H_3PO_4 (0,1M, 0,5M, 1M, 5M, et 15 M), ont été réalisées.

On remarque que les concentrations les plus élevées, 1 M, 5M, et 15 M, conduisent aussi à des dépôts irréguliers, figure III 9 et figure III10.

L'analyse EDS, spectre fig.III.9 (b), fait apparaître des pics du substrat (Ti, Al, et V), ainsi que deux pics correspondant aux éléments oxygène, et phosphore. Le film de phosphate déposé n'est donc pas très épais puisque l'analyse révèle les éléments du substrat sous-jacent. La quantification en pourcentage atomique de ces éléments donnée dans le tableau fig.III.9 (b), montre que le film est composée de 60,87 % d'oxygène, 2,34 % de phosphore, 4,37 % d'aluminium, 31,33 % de Titane, et de 1,09 % de Vanadium.

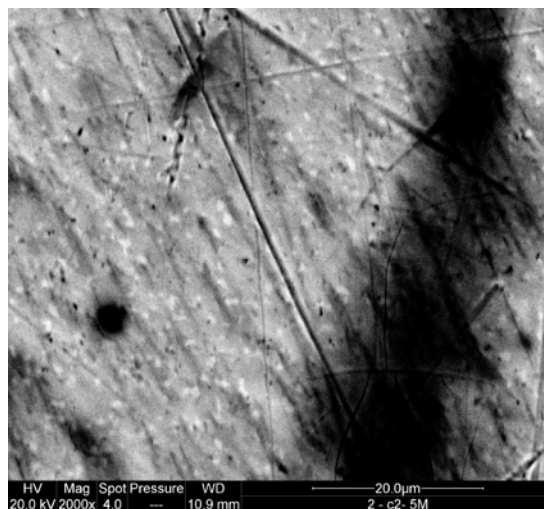
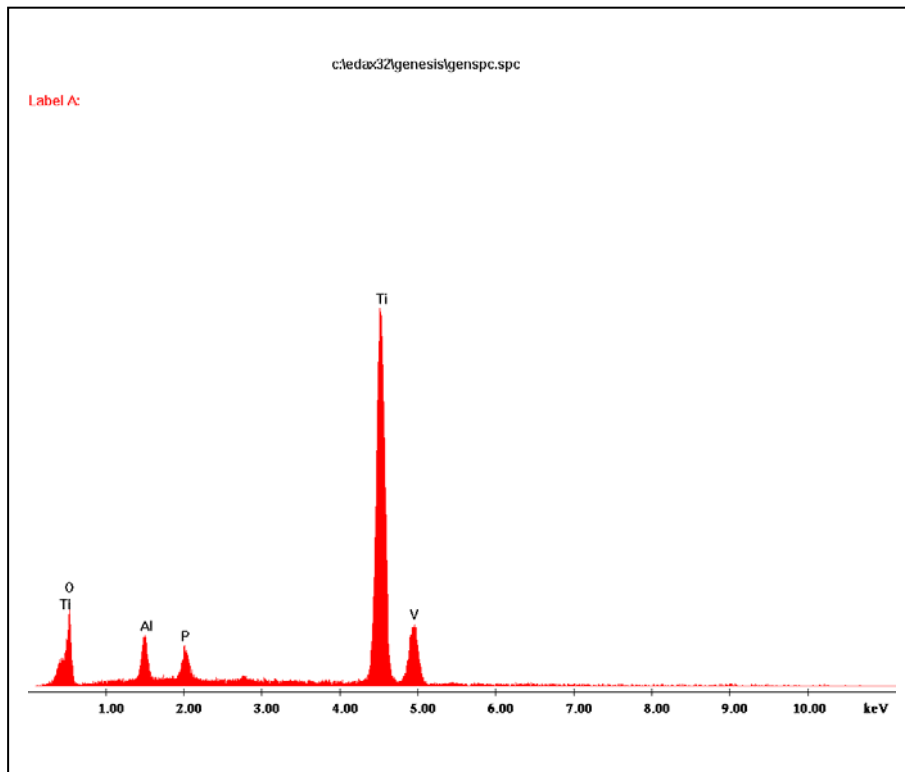


Figure (III.9) : Micrographie de surface d'un échantillon TA6V peint avec une solution acide H_3PO_4 de concentration 5M.



Eléments	At. %
O	60.87
Al	4.37
P	2.34
Ti	31.33
V	1.09

Figure III.9 (b): Spectre et analyse EDS d'un échantillon TA6V peint Avec H_3PO_4 de concentration 5M.

La figure III.10, présente la surface d'un échantillon TAV6 après un traitement de phosphatation par peinture à l'acide orthophosphorique 15M. Celle –ci est recouverte d'un film très irrégulier présentant des cavités et de nombreuses taches noires.

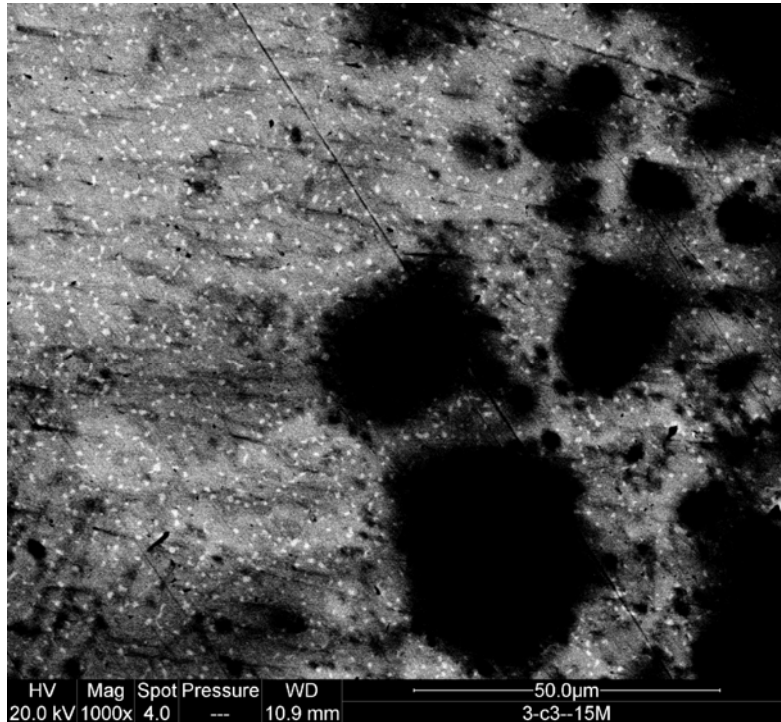
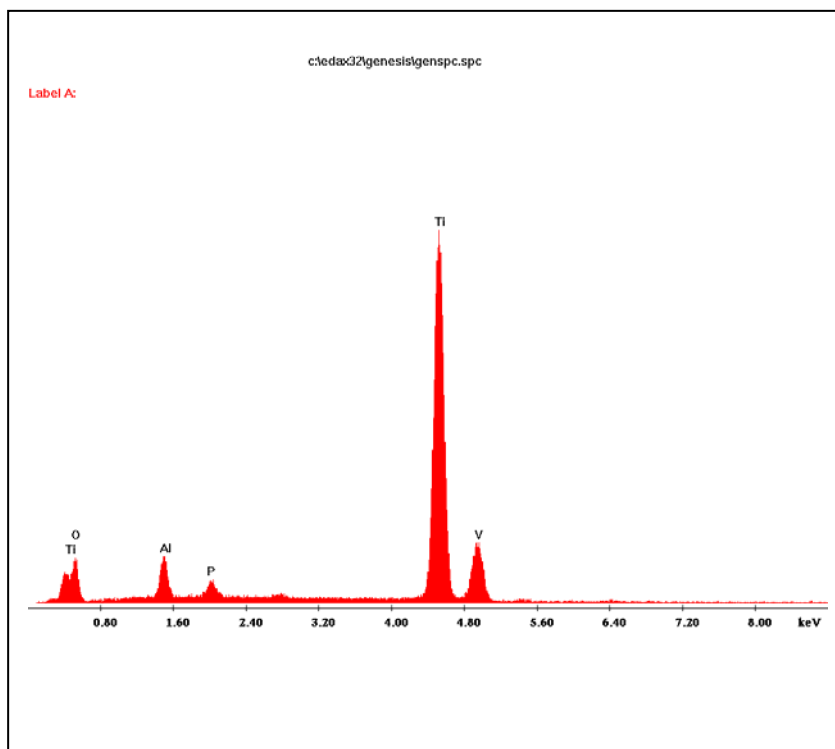


Figure III.10) : Micrographie de surface d'une échantillon TA6V peint avec une solution H_3PO_4 de concentration 15M.

L'analyse EDS effectuée sur cet échantillon, spectre figure III.10 (b), montre que le film est composé en plus des éléments du substrat (Ti, Al, et V), de phosphore et d'oxygène. L'analyse quantitative des éléments en pourcentage atomique, représentée dans le tableau figure III.10 (b), nous donne la composition suivante : 52,49 % d'oxygène, 1,54 % de phosphore, 5,12 % d'aluminium, 39,55 % de Titane, et 1,31 % de Vanadium. La présence des pics du substrat, montre que pour cette concentration le film formé n'est pas très épais.



Eléments	At. %
O	52.49
Al	5.12
P	1.54
Ti	39.55
V	1.31

Figure III.10 (b): Spectre et analyse EDS d'un échantillon TA6V peint avec une solution H_3PO_4 de concentration 15M.

La concentration la plus faible 0,1M induit des difficultés lors des analyses, en particulier par DRX. On considère dans la suite surtout les résultats obtenus avec des concentrations intermédiaires, proches de 0,5 M.

La morphologie de la surface de l'échantillon TA6V traité à l'acide orthophosphorique de concentration 0,5M est donnée dans la figure III.11. La surface de cette couche est relativement plane, en comparaison avec les morphologies observées avec des solutions de concentrations supérieures (1 M, 5M, et 15 M).

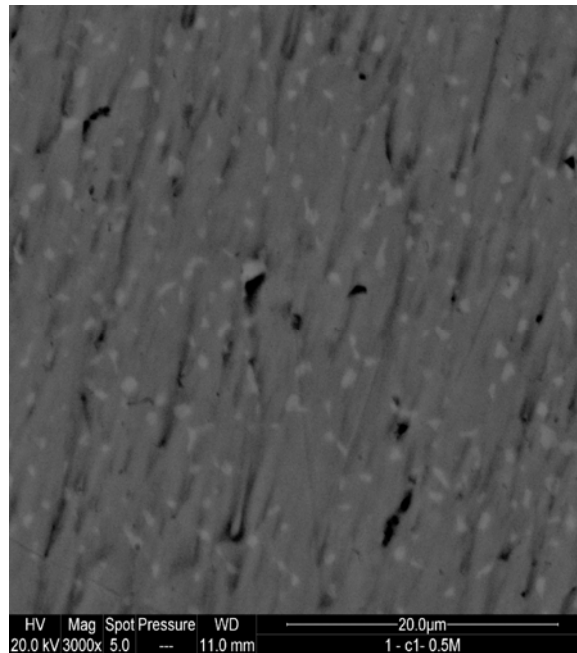
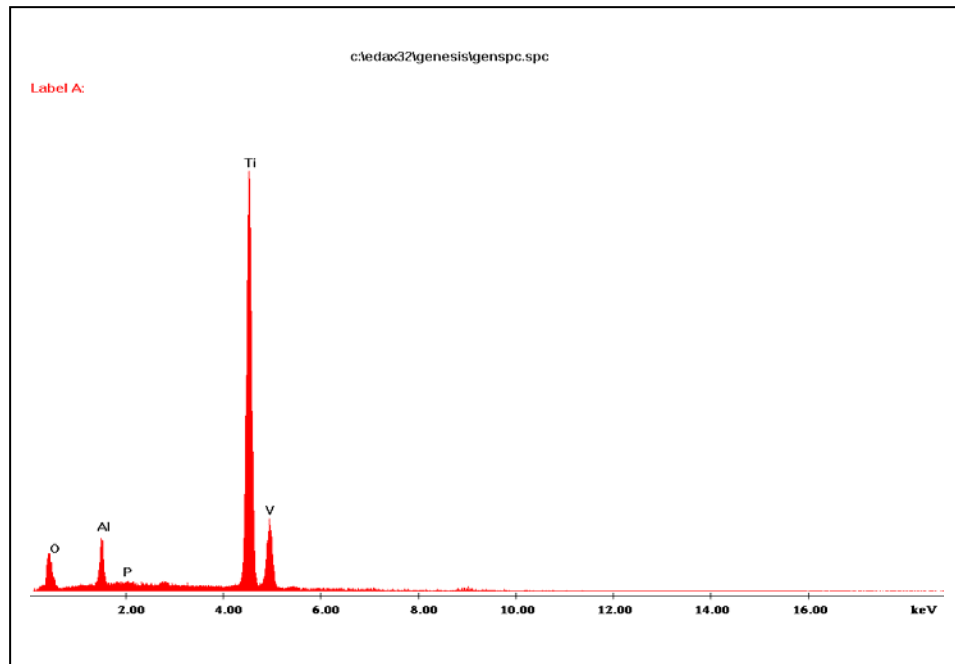


Figure III. 11: Micrographie de surface d'un échantillon TA6V peint avec une solution H_3PO_4 de concentration 0.5M.

Le spectre réalisé à l'aide de la sonde EDS figure III.11 (b), montre que les éléments du substrat et l'oxygène, renvoient un signal fort, tandis que l'élément phosphore a un pic de faible intensité.

L'analyse EDS tableau figure III.11 (b), a révélé après un tel traitement, la présence massive des éléments du substrat (Ti 59,96 at. %, Al 8,12 at. %, V 1,85 at. %), et d'oxygène 29.69 at.%, et une petite quantité de phosphore 0,38 at.%.

Le revêtement formé est donc relativement mince comme cela a déjà été constaté précédemment.



Eléments	At. %
O	29.69
Al	8.12
P	0.38
Ti	59.96
V	1.85

Figure III.11 (b) : Spectre et analyse EDS d'un échantillon TA6V peint à l'acide H_3PO_4 de concentration 0.5M

III.5 : Conclusion :

Ce travail nous a d'abord permis d'établir les conditions de ce type de traitement (mode d'application et concentration de la solution).

Pour des raisons d'homogénéité du dépôt et des difficultés de caractérisation des échantillons traités aux concentrations supérieures à 1 mol.L^{-1} , notre choix s'est porté sur un traitement au pinceau et sur une concentration de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

La concentration la plus faible $0,1\text{M}$ induit aussi des difficultés lors des analyses, en particulier par DRX.

La morphologie de la surface après un traitement au pinceau à l'acide orthophosphorique de concentration $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, est relativement plane en comparaison avec les morphologies observées avec des solutions de concentrations supérieures (1 M , 5M , et 15 M).

L'analyse réalisée à l'aide de la sonde EDS, a révélé après un traitement au pinceau à l'acide orthophosphorique de concentration $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, la présence massive des éléments du substrat (Ti, Al, V), et d'oxygène, et une petite quantité de phosphore.

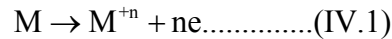
La présence des pics des éléments du substrat (Ti, Al, V), montre que le revêtement formé est donc relativement mince comme cela a déjà été constaté précédemment pour les concentrations comprises entre (1 M et 15 M).

CHAPITRE IV
Oxydation à haute température

IV.1 Comportement à l'oxydation à haute température

IV.1.1 Rappels sur l'oxydation à haute température des matériaux métalliques

Par interaction d'un métal ou d'un alliage avec un gaz comme le dioxygène, il se produit une oxydation selon la réaction suivante



L'ion métallique ainsi formé est combiné, dans de nombreux cas, sous forme d'un oxyde, constituant une phase solide qui sépare le substrat de l'atmosphère environnante.

Il y a donc un effet d'autoprotection tant que cette couche va garder son intégrité c'est-à-dire tant qu'elle reste adhérente, qu'elle ne comprend ni porosités débouchantes, ni fissures. La loi qui modélise cette croissance est en effet dans le cas idéal, une loi parabolique.

Notons que cette couche homogène qui se construit sur la surface doit, au départ, s'accommoder cristallographiquement avec le substrat pour assurer une continuité des réseaux cristallins. Cette accommodation induit des modifications de dimension au niveau atomique lesquelles vont entraîner la génération de contraintes dites épitaxiales. Ces diverses contraintes peuvent être importantes au point d'être responsables du décollement des couches superficielles ou de leur mauvaise adhérence. Le comportement mécanique de la couche d'oxyde jouera un rôle important dans la tenue à chaud des métaux et alliages en atmosphère oxydante. Dans la majorité des cas, lors de l'oxydation d'un métal, l'oxyde formé occupe un volume plus grand que celui du métal dont il est issu. Cette expansion volumique se traduit par un rapport dit de Pilling et Bedworth, en abrégé RPB.

$$RPB = V_{ox} / V_m \dots \dots \dots (IV.2)$$

V_{ox} est le volume d'oxyde et V_m celui du métal

Ce rapport peut se calculer à partir des données cristallographiques de chaque système. Cet effet d'expansion génère des contraintes; celles-ci vont se relaxer par fluage.

Par contre, au cours du refroidissement, de nouvelles contraintes autres que celles de croissance sont générées du fait de la différence des coefficients de dilatation thermique des phases en présence, à savoir l'oxyde (ou les oxydes) et le substrat. Si le refroidissement est assez rapide, le temps n'est plus suffisant pour permettre au fluage de se produire, d'autant que l'activation thermique est alors, elle aussi trop forte. Des perturbations irréversibles se produisent, en particulier, par fissuration, qui peuvent conduire à des écaillages et donc provoquer une perte du caractère protecteur

de la dite couche. Cependant, certains paramètres peuvent influencer le processus de corrosion.

IV.1.2. Illustrations du rôle de quelques paramètres sur le processus de corrosion.

- **Influence des effets mécaniques**

Durant l'étape initiale de recouvrement de la surface, l'influence des effets mécaniques peut être conséquente. Il y aura une forte perturbation du processus de recouvrement si des processus de germination hétérogène sont rendus possibles sur les défauts de surface résultant, par exemple, d'hétérogénéités de composition (précipités, etc.), ou mieux encore par des rayures ou d'autres effets mécaniques induit par la préparation ou l'usinage des surfaces [22].

L'autre paramètre intervenant dans cette étape initiale est relatif aux évolutions mécaniques dues à l'accommodation des deux réseaux de l'oxyde (ou des oxydes) et du substrat sur la surface. Les contraintes épitaxiales jouent un rôle important lors des premiers stades de la croissance des couches d'oxyde et influent sur leur adhérence et, ultérieurement, sur leur éventuel décollement. Ces effets mécaniques sont essentiels lorsqu'il faut assurer une excellente adhésion des films de surface. Souvent, les contraintes générées vont pouvoir plus ou moins facilement et rapidement se relaxer plutôt par déformation du substrat à l'aide d'un processus de fluage évoqué plus haut.

En effet, la plupart du temps, les couches oxydées sont en compression et généralement le substrat subit des contraintes de tension qui vont induire un allongement de l'ensemble couche-substrat (ou encore favoriser un fluage sous tension) [26]. La relaxation des contraintes se produit souvent par destruction mécanique de la couche d'oxydes, par exemple, sous la forme de fissurations dans le volume de l'oxyde, ou encore de véritables décollements à l'interface. Ceci va se traduire par une loi de croissance du film distincte de la loi parabolique décrite plus haut.

- **Influence des paramètres atmosphériques.**

La pollution par certains éléments peut provoquer l'accélération de la cinétique de croissance, par exemple le cas d'une couche de Cr_2O_3 en présence d'une pollution par le soufre sous forme de S^{+2} . Les effets de l'atmosphère sont très divers et l'on cite souvent, à l'inverse, le rôle favorable de la vapeur d'eau pour plastifier les couches d'oxydes, aider à l'accommodation des contraintes et, ainsi, protéger ces couches de la fissuration et du décollement. La stabilité des phases formées a une influence sur le comportement vis-à-vis de la corrosion des matériaux métalliques. Les cas les plus courants sont bien sûr la volatilisation des phases, comme les oxydes de chrome au dessus de 1100°C

sous oxygène [27].

- **Influence des paramètres métalliques.**

Parmi ces facteurs, on peut citer en premier lieu la morphologie de certains alliages comme les superalliages pour l'aéronautique, qui sont composés de phases distinctes γ/γ' (Ni, Ti)₃Al, en particulier pour l'amélioration de la résistance mécanique des matériaux. La discontinuité de germination et de croissance superficielle des divers oxydes sur les phases distinctes peut alors conduire à une impossibilité de protection surfacique homogène et continue.

L'influence de la microstructure pour modifier la cinétique de croissance des couches d'oxydes peut provenir de l'influence qu'elle exerce sur les flux diffusionnels des éléments, aussi bien volumiques qu'interfaciaux.

- **Influence des sollicitations internes (mécaniques, thermiques etc....).**

Des effets importants d'accentuation de la corrosion superficielle sont liés aux endommagements que subissent les couches d'oxydes superficielles sous l'effet de chocs perturbant le comportement protecteur de telles couches. Les sollicitations mécaniques vont avoir pour effet de dégrader la couche d'oxyde superficielle, par exemple en provoquant une fissuration ou une décohésion.

- **Paramètres particuliers**

Dans le cadre du modèle de Wagner, la croissance d'une couche d'oxyde monophasée est contrôlée par la diffusion en volume des cations et/ou anions à travers cette couche. Le transport dans les couches d'oxyde résulte de la combinaison de plusieurs processus en parallèle. En absence de fissuration et de porosités, la croissance est toujours contrôlée par le gradient de concentration établi au sein de la couche d'oxyde. Lorsque ce gradient est supposé uniforme, la diffusion le long des lignes de dislocations et des joints de grain est prise en compte en introduisant un coefficient de diffusion effectif D_{eff} (Relation de Hart) qui se traduit par la relation suivante :

$$D_{\text{eff}} = (1-f).D_v + f.D_{\text{jg}} \dots \dots \dots (\text{IV.3})$$

Dans cette relation, D_v et D_{jg} sont respectivement les coefficients en volume et intergranulaire; f représente la fraction de volume occupée par les joints de grain.

En conclusion, la corrosion à haute température, en provoquant la transformation d'un métal

ou d'un alliage en produits de corrosion comme des oxydes, des sulfures, des nitrures, ou des composés mixte (type spinelle) affecte nécessairement le comportement mécanique ou plus généralement physique du matériau. En effet, tous ces composés formés ont en général le comportement mécanique des céramiques, c'est-à-dire que ce sont des isolants thermiques et que, de plus, ils sont fragiles. Il est nécessaire de bien connaître les paramètres influents pour pouvoir, de façon éclairée, proposer et appliquer un traitement efficace de prévention et de lutte contre la corrosion.

IV.2 Cinétiques d'oxydation

La formation d'une couche d'oxyde, lorsque cette couche est stable et adhérente, s'accompagne toujours d'une augmentation de masse. En conséquence, la méthode la plus simple et la plus usuelle d'étude des cinétiques d'oxydation est la détermination, de façon continue ou discontinue, des variations de masse en fonction du temps. C'est pour cette raison que les cinétiques d'oxydation sont, en général, exprimées et analysées à partir de la variation, en fonction du temps t , du gain de masse rapporté à une unité de surface $\Delta m/S$.

Quelle que soit la grandeur mesurée caractéristique de la corrosion, son évolution en fonction du temps, tous les paramètres physico-chimiques du système étant constants, constitue par ailleurs la loi cinétique. La connaissance de cette loi permet à la fois de visualiser l'avancement dans le temps de la corrosion et de quantifier cette évolution. Les principales lois cinétiques sont de type linéaire, parabolique, logarithmique ou cubique. Elles ne représentent que des cas limites et des écarts par rapport à ces lois sont souvent observés. Des anomalies peuvent résulter d'une modification de l'aire réactionnelle durant l'oxydation.

i) Loi linéaire

Le gain de masse par unité de surface est proportionnel au temps d'oxydation.

$$(\Delta m/S) = k.t \dots \dots \dots (IV.3)$$

K désigne la constante d'oxydation linéaire et s'exprime en $\text{g.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$

Ce cas limite apparaît lorsque les produits d'oxydation n'ont aucune influence sur la vitesse de réaction, autrement dit si les couches ne protègent pas le substrat

ii) Loi parabolique

$$(\Delta m/S)^2 = k_p \cdot t \dots \dots \dots (IV.4)$$

S est l'aire de la surface réactive et K_p , la constante d'oxydation parabolique en $mg^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$

Dans ce cas, les produits de corrosion assurent un rôle de protection du substrat et donc limite la vitesse d'oxydation du substrat.

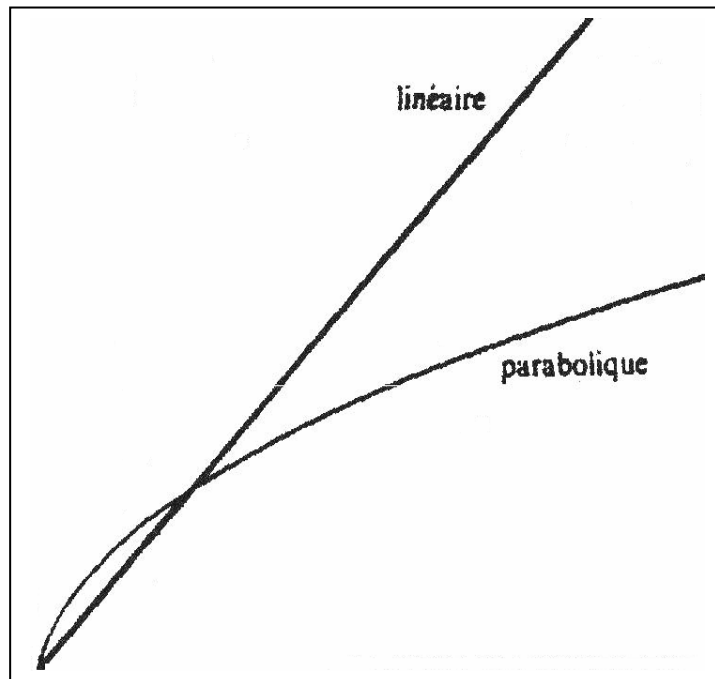


Figure IV.1 : lois linéaire et parabolique d'oxydation [28].

IV.3. Oxydation des aluminures de titane.

IV.3.1 Produits de corrosion

L'oxydation des aluminures de titane est un sujet très complexe du fait du nombre et de la nature des oxydes pouvant se former. Elle est caractérisée par une compétition entre la formation d'oxydes de titane et d'aluminium. D'après de diagramme d'Ellingham (figure IV.2), les domaines de stabilité de ces deux oxydes sont très proches en énergie. De ce fait, il est très difficile d'oxyder l'un sans l'autre, même si la composition du substrat n'est pas équiatomique. Cela vient du fait que le titane et l'aluminium ont pratiquement la même affinité avec l'oxygène. Selon des calculs thermodynamiques, deux moles de TiO_2 et une mole Al_2O_3 sont formés pour une mole de TiAl . L'oxyde de titane est thermodynamiquement moins stable que l'oxyde d'aluminium car la droite correspondant à son équilibre est située en dessous de celle de l'alumine.

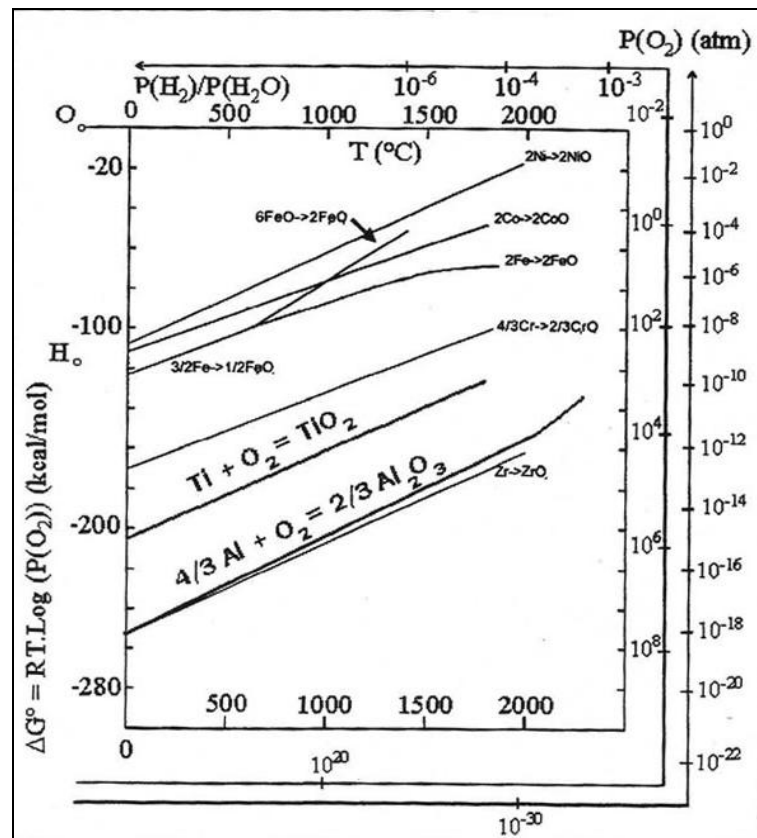


Figure IV.2: diagramme d'Ellingham.

- **Les oxydes d'aluminium**

L'oxyde d'aluminium qui peut se former est l'alumine, de formule chimique Al_2O_3 et peut exister sous différentes formes allotropiques (α , θ , δ , γ , κ , amorphe) en fonction du substrat et des conditions d'oxydation (température, pression). Parmi ces formes, la plus recherchée en surface est l'alumine α car elle est protectrice.

- **Les oxydes de titane**

L'oxyde de titane le plus stable est TiO_2 sous forme de rutil. En effet, il existe plusieurs formes de TiO_2 : rutil, anatase et brookite.

Les propriétés de l'alumine et du rutil sont données dans le tableau IV.1

	T.fusion (°C)	T. éb (°C)	Structure cristalline	Paramètres de maille (nm)
TiO_2	1830	2700	Quadratique (Téragonale)	a=0,4595 c=0,2958
Al_2O_3	2015	2980	Hexagonale Compacte	a=0,4759 c=1,2991

Tableau IV.1 : Propriétés du rutil et de l'alumine α

L'action protectrice d'un oxyde dépend de sa propriété de sa capacité à réduire la vitesse de la réaction de corrosion en constituant une barrière de diffusion entre la surface du substrat et le milieu environnant. Cette barrière destinée à empêcher de sévères attaques du substrat peut se détériorer au fil du temps suite au développement de contraintes mécaniques dans les couches d'oxydes conduisant à l'apparition de fissures par lesquelles diffuseront les agents agressifs comme le dioxygène, le diazote, le soufre sous diverses formes pour oxyder davantage le substrat métallique [26].

Il est à noter qu'un oxyde est protecteur s'il possède les caractéristiques suivantes :

- continu et homogène sur toute la surface et susceptible de se régénérer en cas d'écaillages.
- stable thermodynamiquement, c'est-à-dire que son enthalpie libre standard de formation doit être la plus basse possible une très faible pression de vapeur.
- croissance lente (formation d'un faible taux d'épaisseur)

Seule l'alumine dans notre cas respecte tous ces critères.

En plus des oxydes de titane et d'aluminium, il peut se former d'autres phases telles que la phase Z de composition Ti_3AlO_3 à l'interface substrat/oxyde. Celle-ci porte le nom de NCP (New Cubic Phase) et fut observée au cours de l'oxydation sous air ou sous oxygène pur par Lang [29].

IV.3.2 Mécanisme d'oxydation des aluminures de titane

Le comportement en oxydation des aluminures de titane a fait l'objet de plusieurs études. Des phénomènes très complexes apparaissent car les mécanismes dépendent de plusieurs paramètres, dont la température d'oxydation, la composition de l'alliage et du milieu d'étude (air ou dioxygène pur) et bien entendu des conditions de son élaboration.

Le processus d'oxydation des TiAl peut se décomposer en trois grandes étapes:

-étape I: la cinétique observée suit une loi linéaire liée à la formation d'un film d'oxyde non protecteur et discontinu si bien que l'oxygène le traverse aisément.

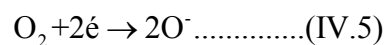
-étape II: on a une loi parabolique, correspondant à la formation d'un film continu et homogène, dont la croissance est régie par des mécanismes de diffusion du métal ou/et de l'oxygène à travers ce film.

-étape III: elle est appelée « breakaway » et se caractérise par la rupture du film conduisant rapidement à une détérioration du matériau.

• *Étape I*

Celle-ci diffère selon les auteurs:

Pour [30] et [31], l'oxydation débute par la formation de rutile TiO_2 qui va ensuite adsorber et dissocier les molécules de dioxygène en ions O^{2-} selon la réaction suivante :



Ces anions vont diffuser selon des mécanismes lacunaires au sein du rutile vers l'interface substrat/rutile, pour oxyder simultanément le titane et l'aluminium, respectivement en rutile et en alumine α . Par contre pour [32], [33] et [34] de l'alumine α . Lorsque l'oxydation se poursuit, l'aluminium s'oxyde préférentiellement à l'interface substrat/oxyde, car son oxyde est légèrement plus stable thermodynamiquement que le rutile. La consommation d'aluminium pour former l'alumine conduit à un appauvrissement en aluminium de la matrice située au-dessous de l'interface substrat/oxyde. Ceci conduit à une zone riche en titane où une nouvelle phase apparaît : la NCP (New Cubic Phase). Dans la NCP, l'activité du titane est supérieure à celle de la matrice γ - TiAl. Le

titane devient donc plus réactif et il se forme davantage de rutile sous la couche mixte d'oxydes.

La suite de l'oxydation est la même pour tous ces auteurs.

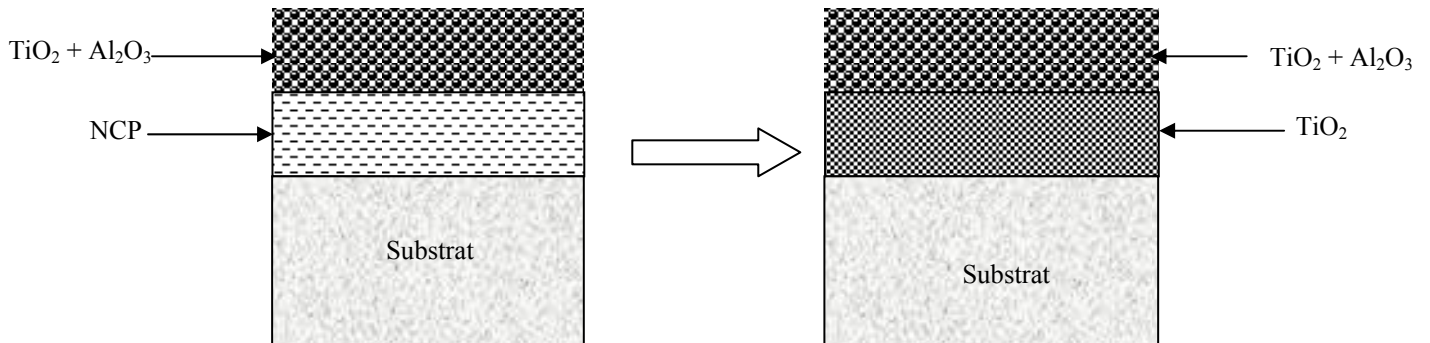


Figure IV.3 : état de la couche d'oxyde au cours de l'étape I

•• *Étape II*

La consommation du titane dans la NCP va diminuer son activité au profit de celle de l'aluminium. Celui-ci devient réactif et va diffuser à travers les couches d'oxydes et de nitrures, puis se précipite sous forme d'alumine stable. Cette couche va ensuite coalescer. L'aluminium qui diffuse laisse des zones poreuses au cœur de la couche. Ce processus s'arrête lorsqu'une couche continue et homogène d'alumine est formée, laquelle couche protège efficacement le matériau contre la corrosion [35] (figure IV.4).

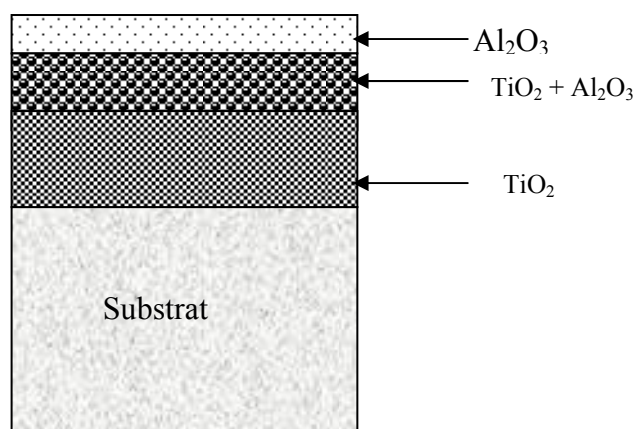


Figure IV.4 : schéma de la couche des produits de corrosion au cours de l'étape II.

●●● *Étape III*

Plus le temps d'oxydation devient important, plus la couche d'oxyde est épaisse, fragile et de moins en moins adhérente. De plus, les contraintes liées à la différence des coefficients d'expansion thermique entre les oxydes et l'alliage engendrent des fissures à la surface de l'échantillon. Ces fissures vont ensuite se développer progressivement sur toute la surface. La décohésion de la couche d'oxyde du substrat va rendre la diffusion de l'aluminium et du titane vers l'extérieur très difficile. Par contre, l'oxygène va diffuser vers l'intérieur via les fissures pour dégrader davantage le substrat, d'où l'accroissement de la cinétique d'oxydation. C'est pour cette raison que cette dernière étape porte le nom de "breakaway".

Pour certains auteurs, comme [36], il peut se former des nitrures accélérant la dégradation du substrat. Pour d'autres auteurs, les nitrures ralentissent fortement, voire inhibent l'oxydation interne de l'alliage à l'interface substrat/oxyde: l'effet est alors plutôt bénéfique. Dans la majorité des cas, l'effet paraît paradoxal car l'alliage oxydé dans l'air résiste moins bien que celui oxydé sous oxygène pur.

A la différence du cas de la corrosion électrochimique pour laquelle la prévention peut se faire en agissant sur le milieu, la surface, ou le substrat, en corrosion sèche, on ne peut en général agir que sur la surface et le substrat.

IV.4 Méthodes courantes de protection des TiAl contre la corrosion

Certains matériaux présentant de bonnes propriétés mécaniques comme les alliages TiAl font preuve d'une faible résistance à la corrosion, à haute température. Selon la littérature, trois principales méthodes ont donc été envisagées pour améliorer la résistance à la corrosion : l'ajout d'élément tiers, l'application de revêtement externe, la préoxydation.

IV.4.1 Ajout d'élément tiers

L'ajout d'un élément tiers au sein du TiAl est la voie de protection la plus utilisée pour favoriser la croissance d'alumine protectrice, en conservant à l'alliage de bonnes propriétés mécaniques, notamment la ductilité et la dureté. La capacité d'un alliage TiAl à développer cette couche peut être favorisée soit en augmentant la diffusion de l'aluminium, soit en réduisant la solubilité et la diffusion de l'oxygène, soit en dopant le rutile se formant dans les premiers instants de l'oxydation

De nombreuses suggestions ont été avancées pour justifier de ces effets tant sur la cinétique d'oxydation, qui est souvent ralentie, que sur l'adhérence des couches d'oxydes, qui est généralement améliorée de façon spectaculaire, prolongeant ainsi notablement la durée de vie de l'alliage. Concernant la cinétique, l'hypothèse la plus souvent avancée est le ralentissement de la diffusion intergranulaire dans la couche de rutile, associé à une ségrégation de l'élément (voire une précipitation) dans les joints de grains. Ces éléments modifient l'interface substrat/oxyde en éliminant les lacunes éventuellement créées par la croissance cationique de la couche d'oxyde. Celles ci seront généralement piégées par les éléments de forte taille.

Les éléments comme Nb, Mo, W, Si, C, B, les halogènes et surtout le chlore, capables de modifier les mécanismes de diffusion comme indiqué ci-dessus, ont un effet positif sur le comportement en oxydation des alliages TiAl [37].

Ce type de résultat a été obtenu par d'autres auteurs; dans le cas de Nb [38], Mo [39], Si [40], Zr [41], Cr [42], les halogènes [43] et [44].

Les éléments Fe, Co, Ni et Ag ont une influence très limitée sur le comportement en oxydation des alliages TiAl [37] tandis que les éléments Mn et Cu diminuent leur résistance à l'oxydation [45]; [37].

Pour les éléments Cr, Ta, Y, Zr et les Terres Rares (Hf, Ce, Er,...) les résultats varient en fonction de la teneur introduite. Ainsi, Perkins et al. [46] ont montré l'effet positif du Cr alors que Shida et Anada [37] ont observé un effet néfaste du même élément.

Dans le cas des Terres Rares et de certains éléments comme l'yttrium, des auteurs ont montré que l'addition d'une très petite quantité était suffisante et qu'une quantité supérieure générerait un effet négatif ou neutre sur la résistance des alliages [47].

Par exemple, Wu [48] a montré que l'ajout de 0,1 à 0,3% atomique d'yttrium est positif mais pour des teneurs de 0,43% at. et comprise entre 0,6 et 1%atomique, il observe respectivement un effet neutre et négatif sur le comportement des TiAl. La quantité additionnée peut donc expliquer dans certains cas, la variété des résultats obtenus.

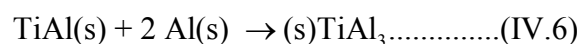
On trouve un type d'action bien connu où l'élément est volontairement ajouté pour favoriser la formation d'une couche d'oxyde très stable : c'est le cas du silicium qui, pendant chauffage même sous vide, monte à la surface du substrat, ségrège et s'oxyde pour former une couche de silice autorisant ensuite que la formation de l'alumine. Cet effet sur la germination et la croissance de

l'oxyde le plus stable est valable aussi lorsque l'on ajoute des éléments comme Y, La, Ce, Zr. Tous ces éléments sont très oxydables et forment immédiatement des germes de leur oxyde qui favorisent ensuite la germination de l'oxyde le plus stable (l'alumine).

IV.4.2 Revêtement externe

Le dépôt d'un revêtement est souvent une solution appropriée car elle permet de bénéficier d'une protection sans modifier la composition ni la structure de la matrice métallique donc conserver les propriétés mécaniques. Un revêtement de protection contre la corrosion doit pouvoir agir comme une barrière à la diffusion de l'oxygène ou de tout autre élément pouvant dégrader le substrat. Dans les environnements oxydants, de telles barrières de diffusion ne peuvent être obtenues qu'avec des revêtements homogènes, continues et adhérents ralentissant le transport des espèces. De tels revêtements constituent également la protection la plus efficace contre les atmosphères contenant du soufre ou des espèces soufrées, ou du carbone, atmosphères que l'on rencontre généralement dans les milieux industriels. Des couches minces offrent une résistance limitée à la corrosion à haute température, à cause de la formation, en dessous et/ou au-dessus du revêtement des produits issus de la corrosion, conduisant à l'apparition de contraintes.

En plus des problèmes propres aux revêtements, il existe des problèmes liés à l'interaction substrat-revêtement. Ainsi, le revêtement ne doit pas former avec l'alliage de composés néfastes sur les propriétés du dit système. Le revêtement et le substrat doivent avoir des coefficients d'expansion thermique proches, c'est-à-dire être compatibles pour éviter la formation de fissures et la décohésion du revêtement au cours de l'oxydation. Le procédé de dépôt doit être le plus économique et le moins polluant possible. Es différentes techniques servant à fabriquer des revêtements métalliques sont: le dépôt électrolytique, le dépôt chimique, l'immersion dans un métal fondu, la déposition par phase vapeur (PCD, CVD), le dépôt par projection au plasma. Elles sont souvent choisies selon des critères de coût et d'impact sur l'environnement (moins coût et moins polluant possible). Parmi ces revêtements, le plus prometteur est celui de TiAl_3 par aluminisation du substrat qui est reconnu bénéfique pour la résistance à l'oxydation des γ -TiAl en favorisant la formation de l'alumine. L'équation de la dite réaction s'écrit:



Pour améliorer l'adhérence de ce dépôt et éviter les ruptures, Mu-Rong [23] a ensuite effectué un traitement d'interdiffusion à 600° pendant 24 heures. D'après ses travaux, seuls les dépôts de 3 à 5 µm d'épaisseur offrent un excellent résultat, la vitesse d'oxydation suivant alors une loi parabolique. Cependant, cette méthode est très coûteuse car nécessite un équipement sophistiqué. Il existe d'autres types de revêtements de type MCrAlY (où M représente du fer, du nickel ou du cobalt), qui sont projetés directement sur la surface à protéger, mais ils s'avèrent trop fragiles, de sorte que le gain en résistance à l'oxydation est de courte durée.

IV.4.3 Préoxydation

Une autre voie pour augmenter la résistance à l'oxydation des TiAl consiste à faire une préoxydation dans le but de développer une couche continue d'alumine avant la mise en service du substrat, soit en confinant le substrat dans des poudres d'oxydes telles que Cr₂O₃ [49], SiO₂ [50] ou TiO₂ [49]. Mu-Rong [30] élimine par polissage la couche externe de rutile après une préoxydation à 800°C pendant 48 heures. Selon lui, le rutile a un effet catalytique sur le processus de dissociation des molécules de dioxygène en anions. Dans ces conditions, il obtient au cours d'une oxydation ultérieure une loi parabolique.

IV.5 Résultats expérimentaux relatifs à l'oxydation de l'alliage de TA6V brut et analyse des couches formées

Les cinétiques d'oxydation ont été suivies à l'aide d'une thermobalance SETARAM TGDTA 92B, qui permet de mesurer les variations de masse en continu avec une sensibilité de l'ordre du microgramme. Les surfaces ont été observées au microscope électronique à balayage, les analyses de la structure ont été réalisées par diffraction des rayons X, Tandis que l'analyse quantitative de la surface elle a été définie par EDS.

IV.5.1 Analyse thermogravimétrique de TA6V brut oxydé :

Les résultats de prise de masse rapportée à l'unité d'aire en fonction du temps sont donnés sur la figure IV.5.

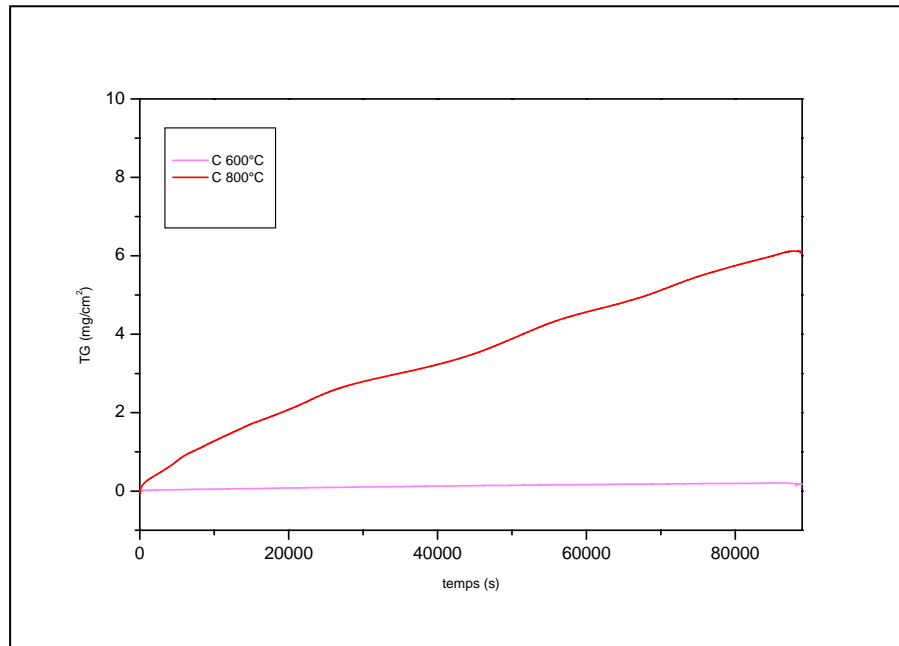


Figure IV.5 : Evolution de la prise de masse par unité de surface $(\Delta m/S) = f(t)$ de l'échantillon TA6V brut, oxydé sous air reconstitué, à 600°C et 800°C.

Les cinétiques d'oxydation obtenues pour les échantillons bruts oxydés aux températures 600°C et 800°C, ne correspondent ni à une loi linéaire ni une loi parabolique, ce qui rend difficile, voire impossible, la détermination d'une constante de vitesse. Toute fois, pour une même durée d'oxydation, la prise de masse à 800°C qui est de 6 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, est nettement supérieure à celle observée à 600°C, qui ne dépasse pas 0.15 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Seules des valeurs plus au moins estimées de constantes de vitesse paraboliques peuvent être proposées à partir des courbes transformées $(\Delta m/S)^2 = f(t)$. Les vitesses moyennes d'oxydation obtenues à 600°C et 800°C, pour une durée de 24h sous air reconstitué, sont représentées sur la figure IV.6.

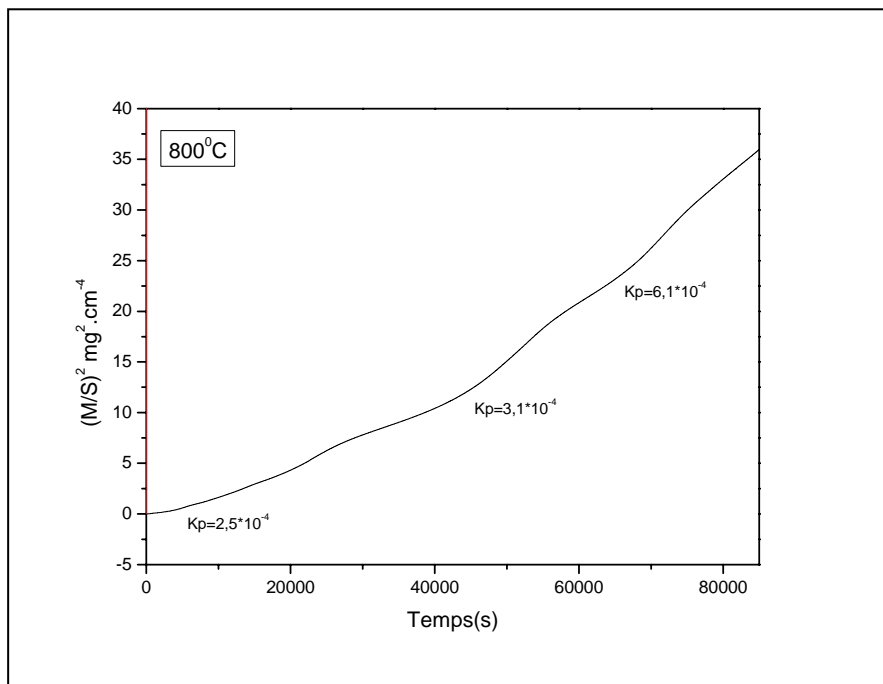
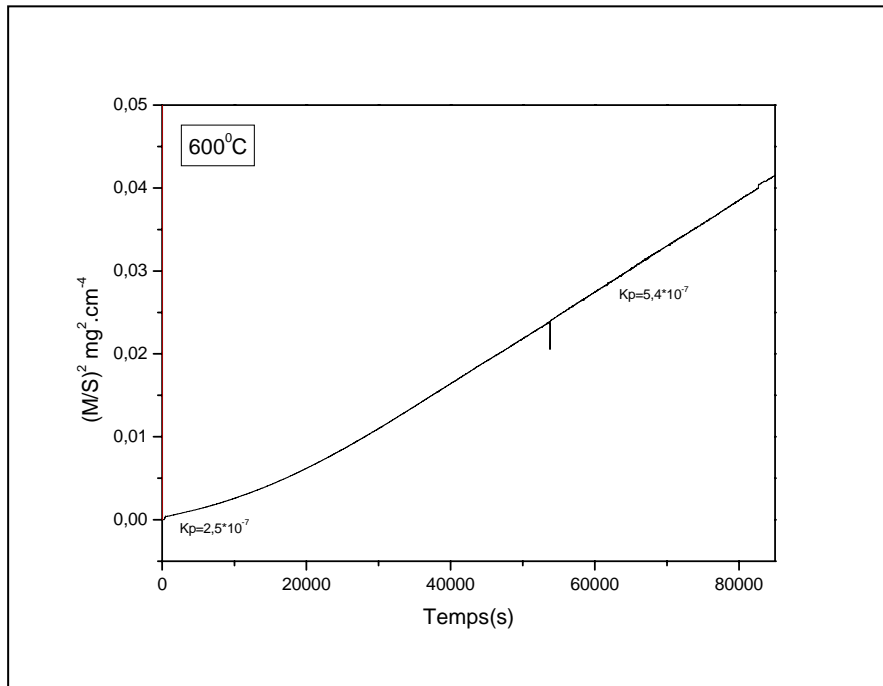


Figure IV.6: Courbes transformées $(\Delta m/S)^2 = f(t)$ d'échantillons TA6V bruts après oxydation sous air reconstitué, à 600°C et 800°C.

Les courbes obtenues figure IV.6, montrent que la vitesse d'oxydation augmente avec la température. Les valeurs des constantes de vitesse K_p estimées, varient de $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ pour une température d'oxydation de 600°C à $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ pour celle de 800°C .

IV.5.2 Analyse structurale des couches formées

Quelque soit la température d'oxydation choisie 600°C ou 800°C , l'analyse par diffraction des rayons X ($\lambda: k_\alpha(\text{Cu})$) ne permet d'identifier que les deux phases rutile TiO_2 (fiche JCPDS 000211276), et alumine, Al_2O_3 (fiche JCPDS 010893072); aucun composé à base de vanadium n'est détecté. La figure IV.7, présente le diffractogramme d'un échantillon TA6V brut oxydé 24h à 600°C .

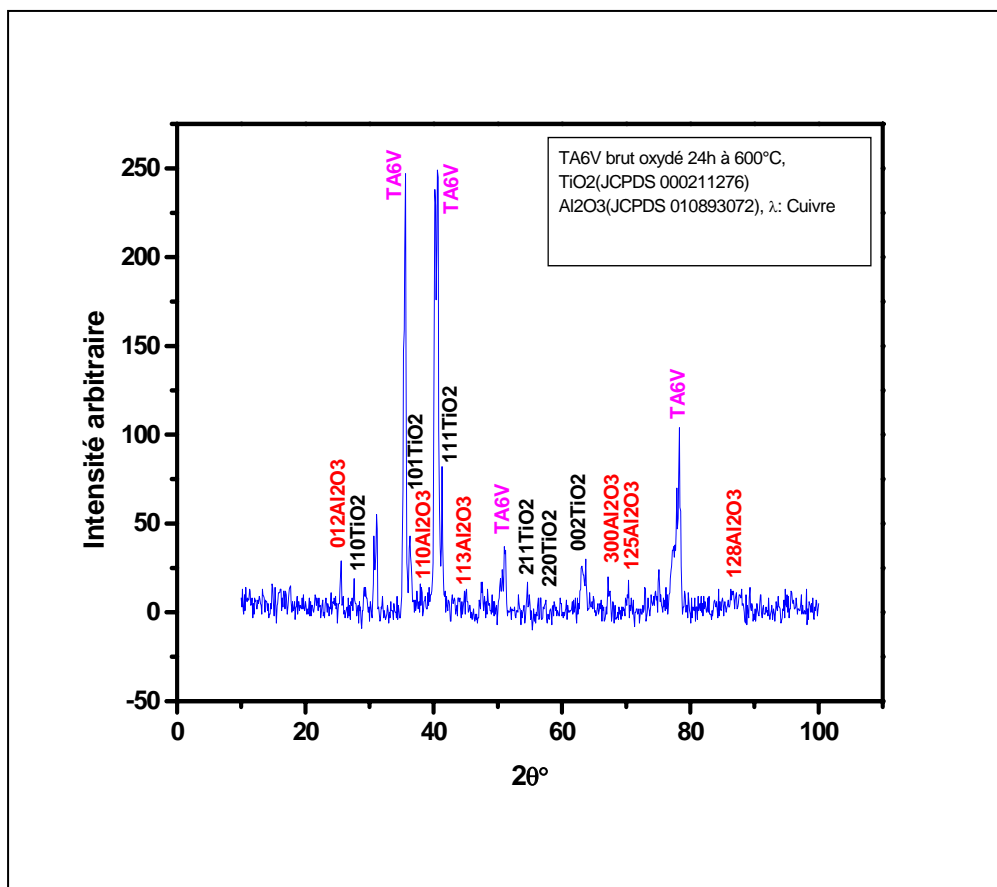
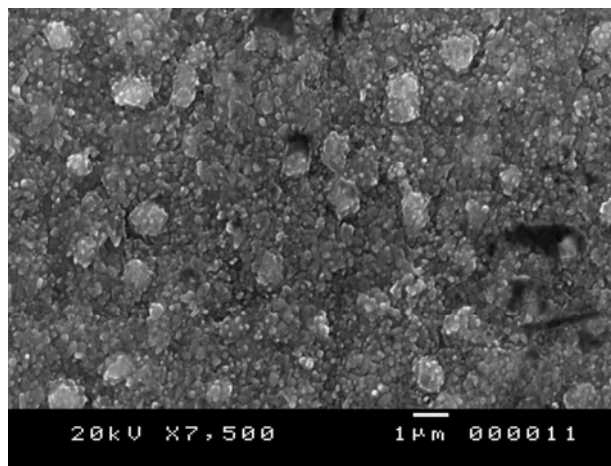


Figure IV.7 : Diffractogramme X d'un échantillon TA6V brut oxydé 24h à 600°C

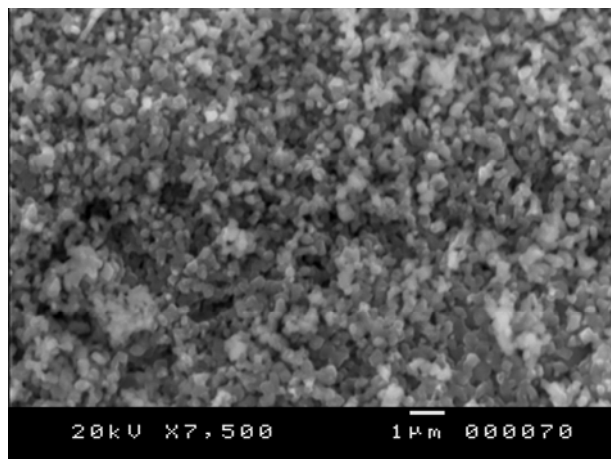
IV.5.3 Analyse superficielle de l'alliage TA6V oxydé

La figure IV.8, présente les morphologies de surface d'échantillons TA6V bruts oxydés 24h à des températures de 600°C et 800°C.

Après 24 h d'oxydation à 600°C, On observe des grains d'oxyde, de dimension comprise entre 0,5 μm et 1 μm , à la surface. Ces grains ont tendance à recouvrir la totalité de la surface figure IV.8 (a).



(a) 600°C



(b) 800°C

Figure IV.8 : Morphologie de la surface d'un échantillon TA6V oxydé 24 sous air reconstitué, à la température (a) 600°C, (b) 800°C.

A 800°C, la surface présente un aspect différent, elle est composée de petits amas de forme sphérique. Cette dernière observation semble traduire une accélération dans le mécanisme d'oxydation.

IV.6 Étude l'oxydation de l'alliage TA6V traité par peinture à l'acide orthophosphorique:

Dans cette partie, nous étudierons l'effet du traitement superficiel à l'acide orthophosphorique sur le comportement en oxydation des alliages de TA6V. Les cinétiques d'oxydation ont été obtenues par thermogravimétrie et les surfaces ont été observées au microscope électronique à balayage et par diffraction des rayons X.

IV.6.1 Aspect cinétique

La prise de masse ramenée à l'unité du surface (5.84 mg.cm^{-2}), pour une oxydation de 24h à 800°C, des échantillons TA6V traités par peinture à l'acide orthophosphorique de concentration (0,1M, 0,5M, 5M et 15M), suivi d'un rinçage, est représentée dans la figure IV.9. Celle-ci est comparable à celle de TA6V brut oxydé (6.05 mg.cm^{-2}).

Ce résultat intéressant, confirme que le rinçage dilue l'acide et la fait disparaître de la surface de l'échantillon.

La cinétique d'oxydation présente de nombreuses ondulations correspondant à des accélérations successives, similaires à celles observées pour l'échantillon de TA6V brut oxydé à la même température.

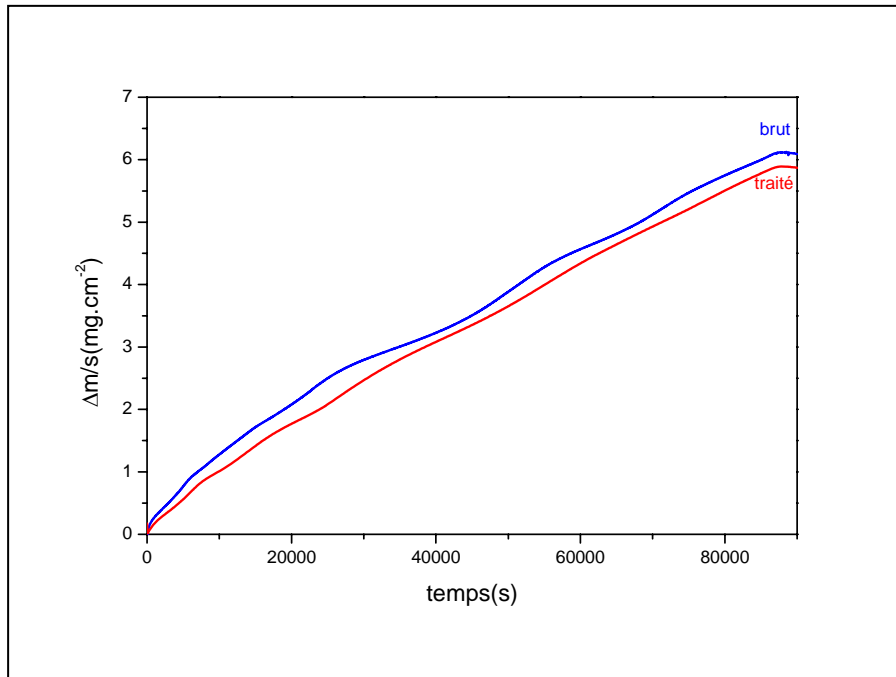


Figure IV.9 : Evolution de la prise de masse par unité de surface ($\Delta m/S$) = $f(t)$, de l'alliage TA6V brut, et traité par peinture à l'acide H_3PO_4 suivi d'un rinçage, oxydé 24h à 800^0C

La prise de masse pour une température d'oxydation 800^0C , des échantillons traités sans rinçage, ramenée à l'unité de surface figure IV.10, est beaucoup plus faible que celle du substrat brut oxydé. Ces résultats montrent un effet bénéfique du traitement appliqué sur le comportement en oxydation de l'alliage étudié

Pour le substrat brut oxydé, la cinétique obtenue ne correspond ni à une loi linéaire, ni à une loi parabolique, ce qui rend difficile, voir impossible, la détermination d'une constante de vitesse. Toute fois, pour une même période d'oxydation, la prise de masse est environ 10 fois supérieure à celle de l'alliage traité.

La cinétique d'oxydation du substrat traité à 0,5M suit une loi parabolique et la courbe transformée $(\Delta m/S)^2$ en fonction du temps permet de calculer une constante parabolique qui est de $4,2 \cdot 10^{-9} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$.

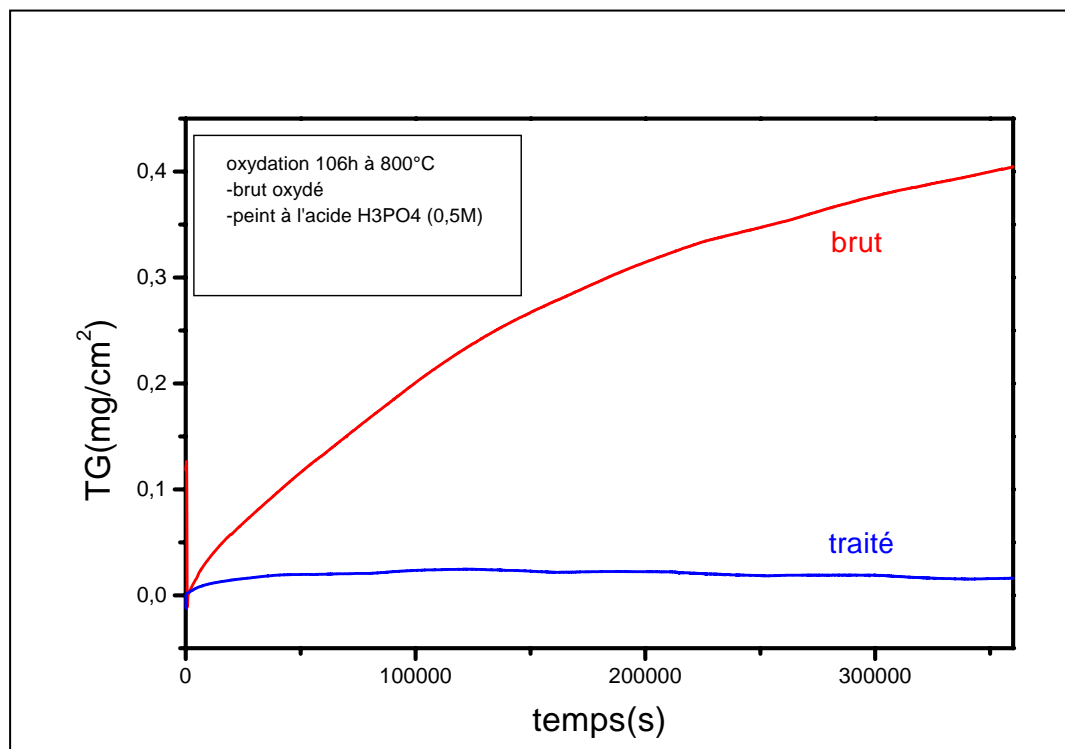


Figure IV.10 : Evolution de la prise de masse par unité de surface en fonction du temps d'oxydation de l'alliage TA6V 106h à 800°C brut et peint à l'acide H₃PO₄ (0,5M).

IV.6.2 Analyse des couches formées

L'analyse structurale et la morphologie des couches formées ont été réalisées par diverses méthodes, microscopie électronique à balayage, analyse (EDS) et diffraction des rayons X (DRX).

IV.6.2.1 Résultats et discussions de l'analyse MEB et EDS

La figure IV.11, présente la morphologie d'échantillon TA6V traité par peinture avec une solution d'acide orthophosphorique H_3PO_4 à 85% en masse, oxydé 24 h à $800^{\circ}C$, sous atmosphère d'air reconstitué. On observe une surface tourmentée constituée de deux zones d'aspect différent. Les figures IV.11 (a), IV.11 (b), et IV.11 (c), nous montrent le grossissement de chacune des zones. L'analyse quantitative pour chaque zone est représentée dans la figure IV.12.

L'analyse correspondant à la zone 1, obtenus par EDS, montre que celle-ci est riche en phosphore et oxygène, les pics correspondant à l'alliage ont des intensités très faibles. Les résultats sont donnés dans le tableau IV.12 (a). Ceci est du probablement au surplus d'acide orthophosphorique restant à la surface de l'échantillon traité.

L'analyse correspondant à la zone 2, obtenus par EDS, est différente de celle obtenue en zone 1. Le spectre EDS correspondant présente les pics importants de phosphore, de titane et oxygène, et un pic correspondant à l'aluminium très faible.

Ce résultat très important nous laisse supposer que le film obtenu, est formée d'un composé, constitué de ces trois éléments. L'analyse correspondante est donnée dans le tableau IV.12 (b).

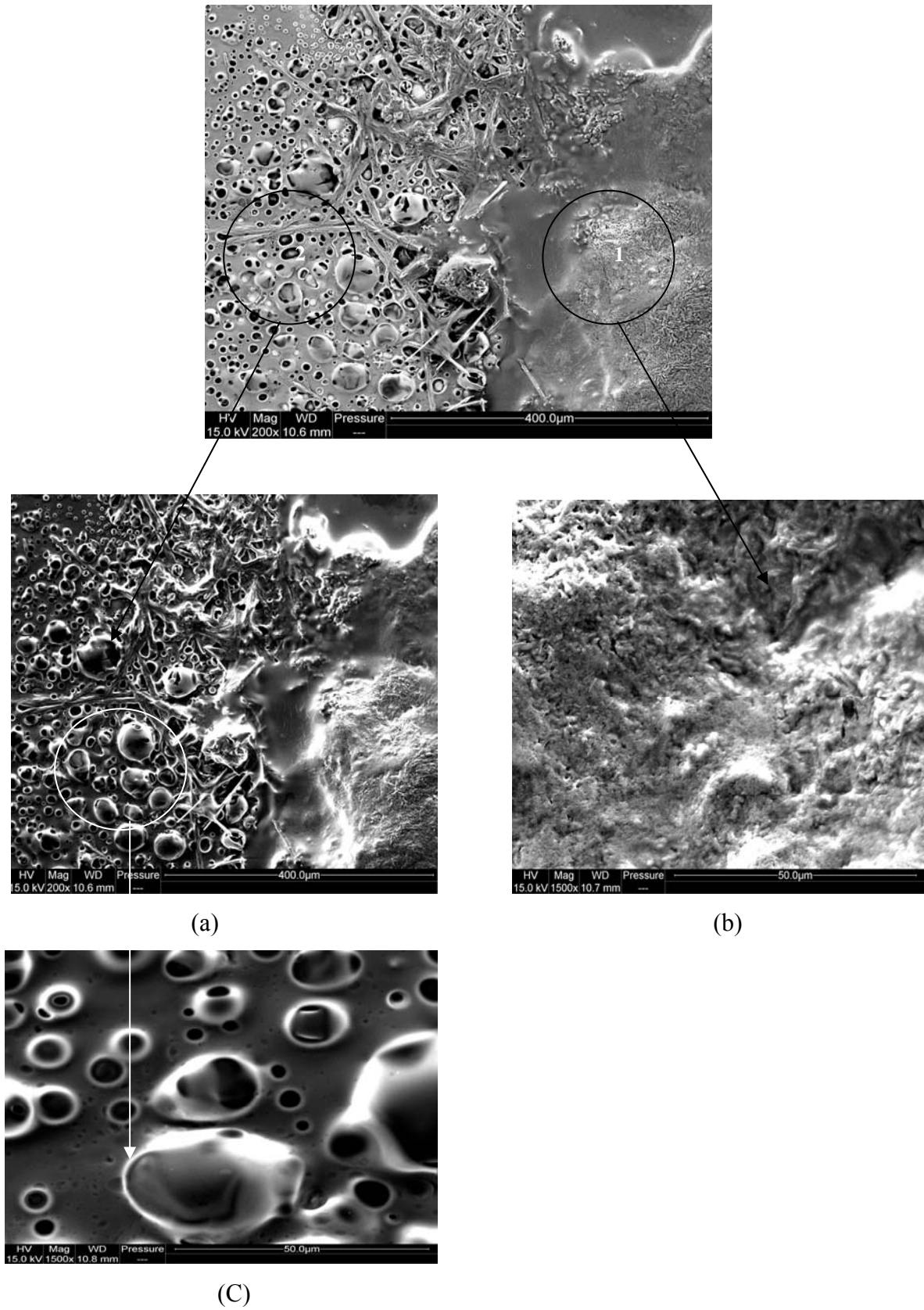
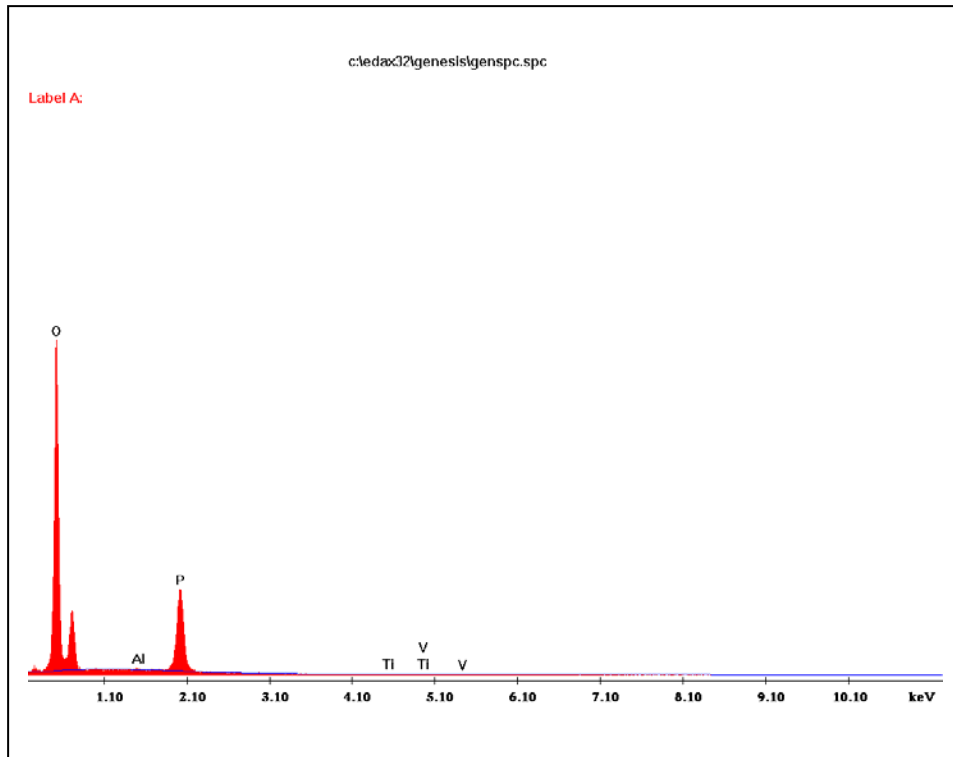
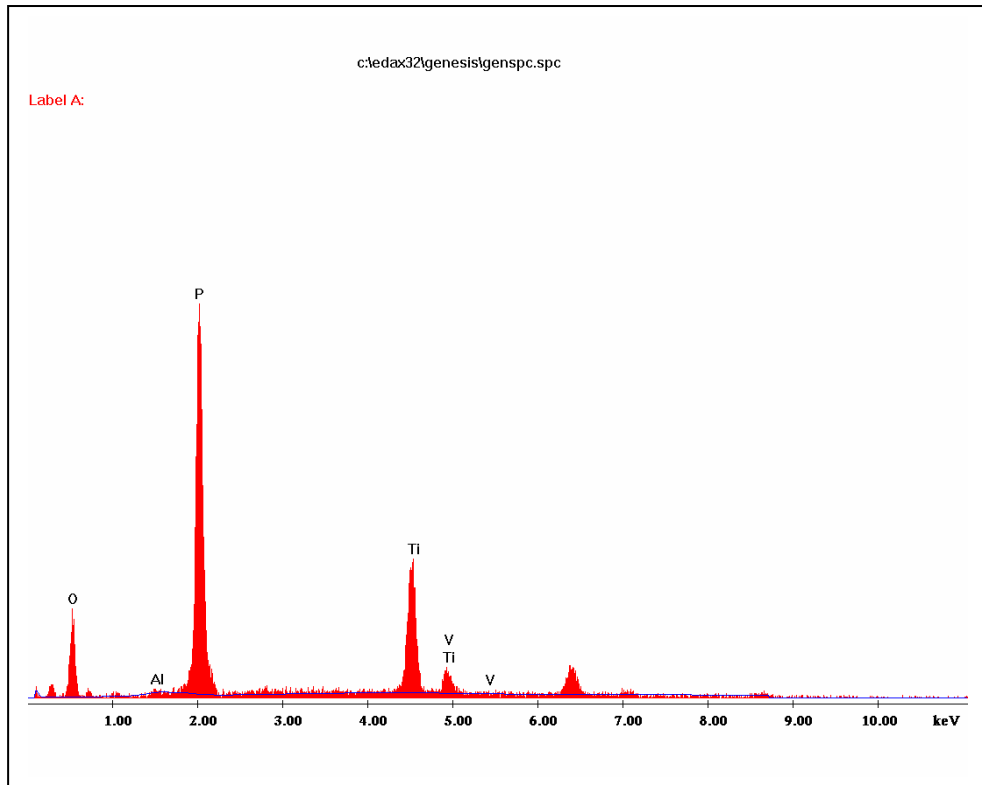


Figure IV.11: Morphologie de la surface d'un échantillon TA6V peint à l'acide H_3PO_4 à 85% en masse, oxydé 24h à $800^{\circ}C$ sous air.



Elément	At. %
O	71.25
Al	0.09
P	27.71
Ti	0.96

(a)



Élément	At. %
O	27.73
Al	0.29
P	34.20
Ti	35.79
V	2.00

(b)

Figure IV.12: spectre et analyse EDS d'un échantillon TA6V, après traitement phosphatation par peinture et traitement thermique à 800⁰C, et pourcentage atomique des éléments détectés.

IV.6.2.2 Résultats et discussions de l'analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Le spectre de rayons X (DRX), enregistrés par analyse d'un échantillon de TA6V traités à l'acide orthophosphorique H_3PO_4 à 85% en masse, oxydé 24 h à $800^{\circ}C$ sous atmosphère d'air reconstitué, est présenté sur La figure (IV.13).

Ce dernier fait apparaître en plus des pics correspondant aux oxydes du substrat TiO_2 (fiche JCPDS 000211276), Al_2O_3 (fiche JCPDS 010893072), trois pics supplémentaires aux bas angles 2θ , (22,5, 25,5 et 28) attribués au pyrophosphate $Ti_2P_2O_7$ (JCPDS 038 1468). Ce résultat confirme les constatations de l'analyse EDS, et que celui-ci est responsable de la diminution de la prise de masse de l'échantillon traité par rapport au brut oxydé.

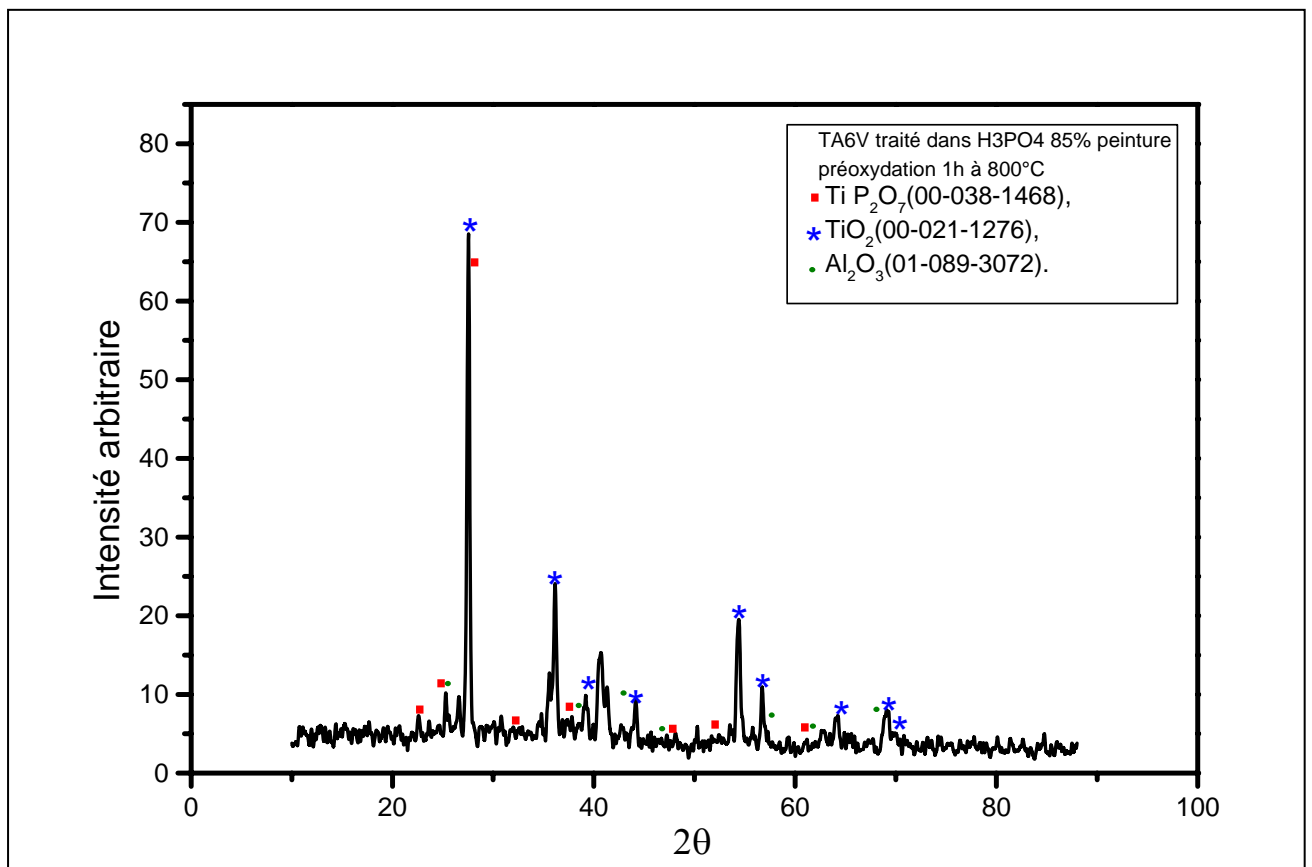


Figure (IV.13) Diffraction X d'un échantillon TA6V traité oxydé 24h à $800^{\circ}C$

IV.7 Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet d'un traitement superficiel à l'aide d'une solution d'acide orthophosphorique sur le comportement à l'oxydation de l'alliage TA6V à 600°C et 800°C sous air. Pour des raisons d'homogénéité du dépôt et des difficultés de caractérisation des échantillons traités aux concentrations supérieures à 1 mol.L⁻¹, le choix s'est porté sur un traitement au pinceau et sur une concentration de 0,5 mol.L⁻¹ d'acide.

Après traitement et séchage à l'air, les échantillons ont été oxydés dans une thermobalance, à 600°C et 800°C sous air reconstitué, puis analysés microscopie électronique à balayage (MEB), par EDS et diffraction des rayons X (DRX).

Les analyses indiquent que pour des traitements du TA6V par pinceau à l'acide orthophosphorique à différentes concentrations suivi d'un rinçage, le résultat obtenu sur le comportement à l'oxydation haute température des alliages ainsi traités est identique à celui obtenu pour les alliages bruts oxydés.

La prise de masse des échantillons de TA6V traités par pinceau à l'acide orthophosphorique à différentes concentrations sans rinçage, ramenée à l'unité de surface, est beaucoup plus faible que celle du substrat brut oxydé. Ce résultat montre un effet bénéfique du traitement appliqué sur le comportement en oxydation de l'alliage TA6V.

Pour le substrat brut, la cinétique obtenue ne correspond ni à une loi linéaire, ni à une loi parabolique, ce qui rend difficile, voire impossible, la détermination d'une constante de vitesse. Toute fois pour une même durée d'oxydation la prise de masse est 10 fois supérieure à celle de l'alliage traité oxydé à 800°C sous air reconstitué.

La cinétique d'oxydation du substrat traité à l'acide orthophosphorique à 0,5 mol.L⁻¹ suit une loi parabolique contrairement à celle du substrat brut oxydé.

Pour l'échantillon traité la constante de vitesse a pu être déterminée à partir de la courbe transformée $(\Delta m/S)^2 = f(t)$; elle est de $4,2 \cdot 10^{-9} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$.

L'analyse de la morphologie des couches formées, réalisées par microscopie électronique à balayage, sur les échantillons de TA6V traités par peinture à l'acide orthophosphorique pour des concentrations supérieures à 1 mol.L^{-1} , oxydés 24 h à 800°C sous atmosphère d'air reconstitué, montrent un aspect tourmenté de la surface, Tandis que celle obtenue, pour des concentrations inférieures à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, leur analyse s'avère difficile.

Les résultats très importants obtenus par analyse EDS et diffraction des rayons X de la surface de l'échantillon de TA6V traité à l'acide orthophosphorique à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, oxydé 24 h à 800°C sous atmosphère d'air reconstitué, indiquent, en plus de la présence de rutile, de l'alumine α , celle d'un composé attribuées au pyrophosphate TiP_2O_7 (JCPDS 038 1468) qui est responsable de la diminution de la prise de masse de l'échantillon traité par rapport au brut oxydé.

CHAPITRE V
Conclusion Générale et Perspectives

Conclusion Générale et Perspectives

L'objectif de ce travail était d'étudier l'effet d'un traitement superficiel à l'acide orthophosphorique sur le comportement à l'oxydation haute température de l'alliage TA6V à 600°C et 800°C sous air reconstitué. Pour ce faire nous avons d'abord établi les conditions de ce traitement (mode d'application et concentration de la solution). Pour des raisons d'homogénéité du dépôt et des difficultés de caractérisation des échantillons traités aux concentrations supérieures à 1 mol.L⁻¹, le choix s'est porté sur un traitement au pinceau et sur une concentration de 0,5 mol.L⁻¹ d'acide.

Les analyses indiquent que pour des traitements du TA6V par pinceau à l'acide orthophosphorique à différentes concentrations suivi d'un rinçage, le résultat obtenu sur le comportement à l'oxydation haute température des alliages ainsi traités est identique au résultat obtenu pour les alliages bruts oxydés.

La prise de masse des échantillons de TA6V traités par pinceau à l'acide orthophosphorique à différentes concentrations sans rinçage, ramenée à l'unité de surface, est beaucoup plus faible que celle du substrat brut oxydé. Ce résultat montre un effet bénéfique du traitement appliqué sur le comportement en oxydation de l'alliage TA6V.

Les résultats très importants obtenus par analyse EDS et diffraction des rayons X de la surface de l'échantillon de TA6V traité à l'acide orthophosphorique à 0,5 mol.L⁻¹, oxydé 24 h à 800°C sous atmosphère d'air reconstitué, indiquent, en plus de la présence de rutile, de l'alumine α , celle d'un composé attribuées au pyrophosphate TiP_2O_7 (JCPDS 038 1468) qui est responsable de la diminution de la prise de masse de l'échantillon traité par rapport au brut oxydé.

Pour le futur, il faudra préciser d'avantage les mécanismes qui conditionnent le traitement et son efficacité dans la résistance à l'oxydation haute température de l'alliage TA6V. il serait aussi judicieux d'optimiser les conditions de dépôt d'acide (mode de traitement et concentration de l'acide) afin de limiter autant que possible les perturbations de la surface. Il conviendra également de mieux préciser les conditions de formation du composé TiP_2O_7 et surtout son rôle sur le comportement en oxydation de l'alliage TA6V.

L'analyse de la morphologie des couches formées, réalisées par microscopie électronique à balayage, sur les échantillons de TA6V traités par peinture à l'acide orthophosphorique pour des concentrations supérieures à 1 mol.L^{-1} , oxydés 24 h à 800°C sous atmosphère d'air reconstitué, montrent un aspect tourmenté de la surface, Tandis que celle obtenue, pour des concentrations inférieures à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, leur analyse s'avère difficile.

Les résultats très importants obtenus par analyse EDS et diffraction des rayons X de la surface de l'échantillon de TA6V traité à l'acide orthophosphorique à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, oxydé 24 h à 800°C sous atmosphère d'air reconstitué, indiquent, en plus de la présence de rutile, de l'alumine α , celle d'un composé attribuées au pyrophosphate TiP_2O_7 (JCPDS 038 1468) qui est responsable de la diminution de la prise de masse de l'échantillon traité par rapport au brut oxydé.

Bibliographie

Bibliographie

- [01] B.Gelas, M. Armand, L.Seraphin, L .Tricot.Titane et alliages de titane, techniques de l'ingénieurs, M 557, (1976).
- [02] Dimiduk DM, Miracle DB, Ward CH. Mater Sci Technol 1992; 8(4):367.
- [03] S. Ankem, C.A. Green, Mat, Sci, Eng. A 263, (1999), p.127.
- [04] L.Seraphin, Réponse des alliage de titane au traitements thermiques, mémoires scientifiques, Rev .métallurgique, 62, n^o 4, (1965), p.291.
- [05] B.Champin, Interaction transformation-structure-propriétés dans les alliages de titane, traitement thermiques, n^o 163, pp.19-32, (1982).
- [06] W.G, Burgers, Metallwirstchaft, 13, (1934), p.785.
- [07] R.Tricot, Matériaux et techniques ,1-2, (1988), p.47.
- [08] J.C Williams, B.C. Hichman et H.L .Marcus, Metall. Trans .2, (1971), p.477.
- [09] S. Ankem, S.R. Seagle et R.R. Boyer, Beta titanium Alloys in the 80 ' s, AIMES WArrendal, PA, (1984), p.107.
- [10] B.Champin, traitement thermique, 163, mars 1982, p.19.
- [11] H.DE LEIRIIS, Métaux et Alliage"école nationales supérieure de techniques Avances.tome III.
- [12] B. Champin et B. de Gélas, dans Techniques de l'ingénieur M 1335,1-22.
- [13] M. K. Mc Quillan, Met. Rev. 8(29), 41(1963).
- [14] Y. Wu, S. k. Hwang, S. W. Nam et N. J.Kim, Scripta Materialia, 48, pp.1655-1660, (2003).
- [15] Gwénael Texier, thèse de l'université de INSA de Rennes. 2005.
- [16] C.Huvier, thèse de l'université de Poitiers (1994).
- [17] J.P.Eberhart, Analyse Structural et chimique des matériaux, Dunod, 1989.

- [18] La microscopie électronique à balayage, Documentation du centre commun d'analyse université de la rochelle.
- [19] Dieter Landolt, *Traité des Matériaux: Corrosion et Chimie des Surfaces*, 12 Presses polytechniques et universitaires romandes, 1997
- [20] G.Lorin, *La phosphatation des métaux*, Edition Eyrolles, Paris (1973).
- [21] D. Landolt, *Traité des Matériaux ; Corrosion et Chimie de Surfaces des Matériaux*, 12, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993)].
- [22] T.W.Coslett, *Traitement de fer et acier par immersion dans la solution acide phosphorique*, Brevet Britanique (1906).
- [23] Mu-Rong et S. K. WU, *Acta Materialia*, 50, pp. 691-701, 2002]
- [24] Thèse de doctorat d'état, Université de la Rochelle France 2004]
- [25] A.G.Evans, Crumley R.E. *Mechanical behavior of brittle coating and layers, oxidation of metals*, vol.20, n°5/6, 1983
- [26] M.Schutze, *Protective Oxide scales and Their Breakdown*, Series on corrosion and Protection (Wiley, Chichester, 1997)
- [27] S. Henry, Thèse de doctorat, INPG, 2000
- [28] A. Rahmel, W. J. Quadackers and M. Schütze, "Fundamentals of TiAl Oxidation A Critical Review," *Werkstoffe und Korrosion*, Vol. 46, 1995, pp. 271-285.
- [29] C. Lang, M.Schutze, *TEM investigations of the early stages of metals Oxidation of metals*, vol.46, n°1/2, 1996, 255-285
- [30] Mu-Rong Yang and S. K. Wu *Materials Chemistry and Physics* 65, 2000, 144-149
- [31] R. Beye, M. Verwerft, R. Gronsky *Acta mater*, vol 44, n°10, 1996, 4225-4231
- [32] Hui ren Jiang, Mitsuji Hirohasi and Imanari *Scripta Materialia* 45, 2001, 253-259
- [33] Shyi-Kaan, *Bulletin of the college of engineering*, N.T.U., n°89, 2003, 3-19
- [34] G. Desperet, Thèse de Doctorat de l'université P et M Curie (Paris 6), 2003
- [35] G. Schumacher, F. Dettenwanger, M. Schutze *Materials at high temperature*, vol 17, n°1, 2000, 53-58
- [36] F. Dettenwanger, E. Schumann, M. Ruhle *Oxide Metals*, vol 50, n°3/4, 1998, 269-307
- [37] Y. Shida and H. Anada, *Oxid. Metals*, vol 45, n°1/2, 1996, 197-219
- [38] T. Tetsui and H. Anada, *Oxid. Metals*, vol. 45, n°1/2, 1996, 197-219

- [39] Y. Shida and H. Anada, Mater. Trans. J.I.M., vol36, 1995, 533-539
- [40] K. Maki, M. Shioda and M. Sayaschi, T. Schimizu and S. Isobe Mater. Sci.Eng. vol.153A, 1992, 591-596
- [41] S. Taniguchi, H. Juso and T. Shibata Mater. Trans.J.I.M, vol37, 1996, 245-251
- [42] F.Wang, Z. Tang and W.Wu, Oxid. Metals, vol.48, n°5/6, 1997, 381-389
- [43] S.K.Wu, Acta Materiala, vol 50, 2002, 691-701
- [44] A . Donchev , B. Gleesoon, M. Schutze Intermetallics, vol.11, 2003, 387-398
- [45] Y. Shida and H. Anada, Corr. Sci., vol.35, 1993, 945.
- [46] Perkins,M.Schutze, Protective Oxide scales and Their Breakdown, Series on Corrosion and Protection(Wiley, Chichester, 1997)
- [47] B. A. Pint, Oxid. Met. Vol.45, 1999,
- [48] Wu T.Tetsui and H.Anada, Oxid. Metals, vol. 45, n°1/2, 1996, 197-219
- [49] S.C.Huang, S.L.Chen, Y.A. Chang and U.R.Katter Intermetallics, vol 133, 1989, 349-359
- [50] J.L. Murray Binary phase Diagrame d.T.B.Massalski, ASM, Metal Park, OH, 1986, 173
- [51] F. Appel and R. Wagner, Mater. Sci. Eng., vol 22R, 1998, 187-268